ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

ARRHENIUS-Stockholm, BECKMANN-Berlin, BERTHELOT-Paris, BREDIG-Karlsruhe, BRÜHL-Heidelberg, COHEN-Utrecht, GOLDSCHMIDT-Kristiania, GULDBERG-Kristiania, GUYE-Genf, HABER-Berlin, HANTZSCH-Leipzig, HORSTMANN-Heidelberg, LANDOLT-Berlin, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LEHMANN-Karlsruhe, MENDELEJEFF-St. Petersburg, MENSCHUTKIN-St. Petersburg, L. MEYER-Heidelberg, V. MEYER-Heidelberg, NERNST-Berlin, NILSON-Stockholm, NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, PFAUNDLER-Graz, RAMSAY-London, RAOULT-Grenoble, RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-Modena, SPRING-Lüttich, STOHMANN-Leipzig, THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, WAAGE-Kristiania, WALDEN-Rostock, WEGSCHEIDER-Wien

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

103. BAND, 5./6. HEFT

MIT 13 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1923

Ausgegeben am 15. Januar 1923

Inhalt.

Bücherschau.

Lichtelektrische Zellen

mit Quarzfenster zur Photometrie sichtbaren und ultravioletten Lichts nach H. Dember (Ann. d. Phys., 49, 599, 1916) mit und ohne Schutzvorvakuum

Einfaden-Elektrometer

nach Grebe-Bonn (Zeitschr. f. Phys. 1921)

Physikalische Spezial-Apparate, Induktoren, Unterbrecher

Fritz Kohl, Leipzig, Brüderstraße 55

Soeben erschien:

Kapillarchemie

Eine Darstellung der Chemie der Kolloide und verwandter Gebiete

Von Prof. Dr. **Herbert Freundlich**

Mitglied des Kaiser-Wilhelm-Instituts für physikalische Chemie und Elektrochemie

Mit 157 Figuren im Text und auf Tafeln und 192 Tabellen im Text

Zweite, völlig umgearbeitete Auflage

XVI u. 1181 Seiten. Grundpreis geheftet 20, gebunden 25

Grundriß der physikalischen Chemie

für Studierende der Chemie und verwandter Fächer

Von Dr. **Arnold Eucken**

o. Professor der physikalischen Chemie an der Technischen Hochschule Breslau

Mit 95 Figuren im Text. — VIII u. 492 Seiten

Grundpreis geheftet 5, gebunden 7

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig

Die interferometrische Analyse flüssiger Gemische von organischen Stoffen.

Von

Ernst Cohen und H. R. Bruins.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 9. 22.)

Einleitung.

Beim Ausarbeiten einer Präzisionsmethode zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in beliebigen flüssigen Medien stellte sich heraus, dass, während zur Analyse sehr verdünnter wässeriger Lösungen das Wasserinterferometer von Zeiss (Rayleigh-Löwe) unseren Anforderungen in jeder Hinsicht entspricht, dieses Instrument ohne weiteres nicht verwendet werden kann, wenn es sich um die Analyse von sehr verdünnten Lösungen in organischen Flüssigkeiten handelt. Wir waren somit in erster Linie bemüht, ein Verfahren auszuarbeiten, bei welchem das genannte Instrument auch für derartige Gemische brauchbar wird.

A. Das Instrument.

1. Des besseren Verständnisses wegen geben wir hier zunächst eine kurze Beschreibung des Prinzips sowie der Form des Apparates[1]).

Lichtstrahlen, von einer spaltförmigen Lichtquelle ausgesandt, werden von der Linse *L* zu einem parallelen Büschel gemacht, passieren sodann die mit der gleichen Flüssigkeit gefüllten, identischen Küvetten

[1]) Beschreibung u. a. bei: Löwe, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **30**, 321 (1910); Arendt, Deutsche Mechanikerzeitung **1914**, S. 65; Adams, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 1181 (1915); Löwe, Chem.-Ztg. **51**, 405 (1921).

C_1 und C_2 (Fig. 1), deren parallele vordere und hintere Wand planparallel sind, und werden von dem Spiegel M reflektiert, nachdem eine Blende, die zwei Spalten enthält, den Büschel in zwei Teile geteilt hat. Die Strahlen legen sodann ungefähr denselben Weg zurück und geben, nachdem sie von der Linse L vereinigt sind, in O ein Interferenzbild. Bei Verwendung von weissem Licht besteht dies aus einem zentralen, hellen Streifen, der zu beiden Seiten von zwei dunklen Streifen (die Minima erster Ordnung) begrenzt wird. Die hierauf links und rechts folgenden Minima höherer Ordnung werden von hellen Streifen mit gefärbten Zonen abgewechselt.

2. Gibt man in C_1 eine Lösung, deren Brechungsindex grösser ist als der des reinen Lösungsmittels in C_2, so wird dieses Interferenzbild infolge der Vergrösserung der optischen Weglänge verschoben, z. B. nach O'. Der Betrag dieser Verschiebung ist ein Mass für die Differenz

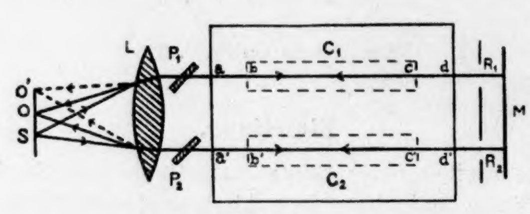


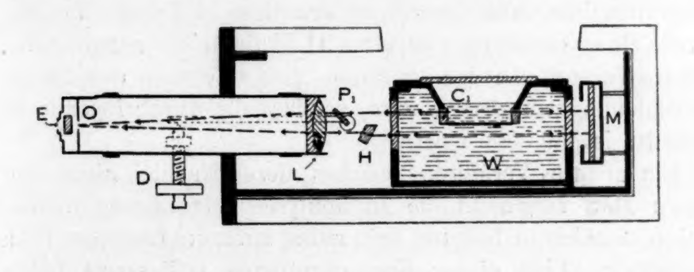
Fig. 1.

zwischen den Brechungsindizes der Lösung und des Lösungsmittels, indirekt also für die Konzentration der Lösung.

3. Die Messung erfolgt durch Kompensation: man bringt nämlich das Interferenzbild in den Nullpunkt zurück, indem man die optische Weglänge künstlich wieder verkürzt. Dies geschieht durch Drehen der Kompensatorplatte P_1 (P_2 ist unverrückbar). Aus der Grösse des Winkels, um welchen P_1 gedreht werden muss, lässt sich schliesslich die Konzentration der Lösung berechnen.

4. Fig. 2 stellt einen mehr in Einzelheiten gezeichneten horizontalen und vertikalen Querschnitt des Instrumentes dar. F ist ein als Lichtquelle fungierendes Osramlämpchen; das von diesem ausgestrahlte weisse Licht wird von der Linse A und dem totalreflektierenden Prisma K auf eine sehr schmale Spalte S konzentriert. Diese bildet die sekundäre Lichtquelle. Der Gang des Strahles ist ferner derselbe, wie in Fig. 1 dargestellt. Es ist indes eine spezielle Vorrichtung vorhanden, die uns instand setzt, stets den Nullstand des Interferenzbildes zurückzufinden. Dies ist natürlich nötig für die Kompensation der Verschie-

bung. Hierzu dient ein Glasprisma H; der untere Teil des aus der Linse tretenden Büschels geht jetzt nicht durch die Küvetten, sondern unter diesen vorbei durch das Wasser, welches sich in W, dem Temperierbad der Küvetten, befindet. Auch diese Lichtstrahlen interferieren in O, wo dieselben ein praktisch völlig unveränderliches Bild bilden, das unterhalb dem verschiebbaren liegt und hiervon nur getrennt ist durch eine schmale, dunkle Linie. Der Nullstand ist somit der, bei welchem der zentrale, helle Streifen, oder besser (d. h. schärfer beobachtbar), die beiden dunklen Minima erster Ordnung des oberen



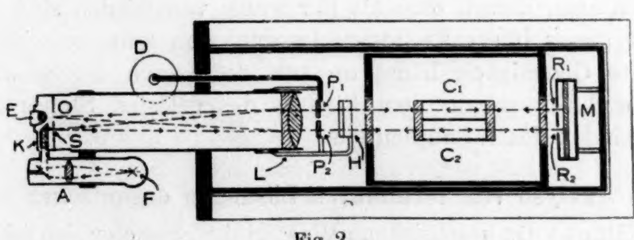


Fig. 2.

Bildes in die Verlängerung fallen der mit diesen korrespondierenden Streifen des unverrückbaren. Beide Bilder werden mittels des stark vergrössernden Okulars E beobachtet. Das Drehen des Kompensators P_1 erfolgt mittels eines in der Figur dargestellten Hebels, dessen Ende sich mittels einer Mikrometerschraube auf- und abbewegen lässt. Die Zahl der Umdrehungen liest man an einem Index ab. Die Fraktionen einer Umdrehung ermittelt man mit Hilfe einer in 100 Teilen geteilten Trommel. Bei dem von uns benutzten Instrumente entsprach die Verschiebung von einem Interferenzstreifen etwa 21 Skalenteile.

5. Bei der Analyse von Lösungen lassen sich nunmehr verschiedene Verfahren benutzen. In erster Linie kann man vorher eine Eichkurve konstruieren, indem man Lösungen bekannter Konzentration (durch

Einwägen hergestellt) mit dem reinen Lösungsmittel vergleicht und die Konzentration als Funktion der beobachteten Skalenteile ausdrückt. Hierbei ist indes grosse Vorsicht geboten, mit Hinsicht auf eine Schwierigkeit, die bei höheren Konzentrationen eintritt. Es tritt nämlich jedesmal nach einer bestimmten Anzahl Skalenteile, welche für jede Kombination von gelöstem Stoffe und Lösungsmittel verschieden ist und welche abhängt von der Differenz zwischen der Dispersion des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels, ein scheinbares Verspringen der zentralen Linie ein. Es ist somit nötig, die Ausdehnung dieses Konzentrationsintervalles zuerst zu ermitteln und dann für jede Verspringung eine Korrektion von etwa 21 Skalenteilen anzubringen. Das scheinbare Verspringen der zentralen Linie erfolgt in dem Sinne, dass die Verschiebung vergrössert wird, so dass die anzubringende Korrektion negativ ist.

6. Ein anderes Verfahren, welches diesen Nachteil nicht bietet, ist folgendes: Man vergleicht die zu analysierende Lösung (deren Konzentration annähernd bekannt sein muss) mit zwei Lösungen bekannter Konzentration. Eine dieser Konzentrationen soll etwas höher, die andere etwas geringer sein als die zu bestimmende. Man wählt diese Konzentrationen derart, dass sie nur wenig verschieden sind, so dass innerhalb dieses Intervalls lineare Interpolation zulässig wird[1]). Die erreichbare Genauigkeit hängt ab von der Länge der verwendeten Küvette und ferner von dem Einfluss des gelösten Stoffes auf den Brechungsindex des Lösungsmittels.

B. Die Analyse von verdünnten Lösungen organischer Stoffe.

7. Während das beschriebene Wasserinterferometer sich nach jeder Richtung vorzüglich bewährt, solange man mit wässerigen Lösungen arbeitet, treten grosse Schwierigkeiten auf, wenn es zur Analyse von Lösungen in gewissen organischen Flüssigkeiten benutzt wird. Da es sich für uns in unseren Untersuchungen über die Diffusion zunächst um Gemische von Tetrachlor- und Tetrabromäthan handelte, knüpfen wir unsere Ausführungen an die bei diesen Flüssigkeiten beobachteten Erscheinungen an. Zunächst sei bemerkt, dass die Glasküvetten des Interferometers nicht mit Kanadabalsam verkittet sein dürfen, da dieser und ähnliche Kitte sich in vielen organischen Flüssigkeiten lösen. Man benutzt deshalb sogenannte säurefest verschmolzene Küvetten.

[1]) Über andere Methoden vgl. Sven Odén und Andersson, Journ. Phys. Chem. **25**, 312 (1921). Hier ist das Verspringen der zentralen Linie nicht in Rechnung gezogen worden.

8. Die beobachteten Übelstände sind folgende: Das obere Interferenzbild ist seitlich verschoben und daher unscharf, während die Streifen schief und gekrümmt sind und dauernd ihre Form ändern. Wird die Flüssigkeit in der Küvette geschüttelt (z. B. durch Klopfen an das Wasserreversoir W [Fig. 2]), so wird zwar die Geschwindigkeit, mit der sich das Bild einstellt, vergrössert, aber es ist nicht möglich reproduzierbare Resultate zu erhalten. Die Streifen ändern nach einiger Zeit ihre Stelle und krümmen sich. Auch wenn man die Küvetten mit Benzol füllt, treten solche Erscheinungen ein.

9. Eine nähere Untersuchung ergab dann, dass diese Erscheinungen von folgenden Faktoren beeinflusst wurden:

1. dem Brechungsindex der „Temperierflüssigkeit";
2. dem Einfluss der Temperatur auf den Brechungsindex des Lösungsmittels;
3. der Verdampfung und Destillation der Flüssigkeit gegen die Deckplatten der Küvetten;
4. der Absorption von Wasser aus der Luft beim Überführen der Flüssigkeiten in die Küvetten und während deren Gegenwart dort.

10. Zu 1. Es lässt sich leicht nachweisen, dass beim Arbeiten mit stark brechenden Stoffen eine äusserst geringe Abweichung der Küvettenwände aus dem parallelen Stand eine sehr grosse Verschiebung des oberen Interferenzbildes hervorrufen wird.

Es sei n_1 der Brechungsindex der Temperierflüssigkeit in W (Wasser);
n_2 „ „ „ Küvettenflüssigkeit;
l_1 „ Weg, welchen das Strahlenbüschel, das C_1 passiert, in der Badflüssigkeit ($ab + cd$ in Fig. 1) durchläuft;
l_2 der Weg bc in der Küvette.

Für dieses Büschel ist die optische Weglänge, da es diesen Weg zweimal durchsetzt[1]:

$$2\,(n_1 l_1 + n_2 l_2).$$

Sind die Wände nicht völlig parallel, so ist die optische Weglänge des anderen Büschels davon verschieden. Ist z. B. die eine Küvette (C_2) δ länger als die andere (C_1), so beträgt für jene die Weglänge:

$$2\,\{n_1(l_1 - \delta) + n_2(l_2 + \delta)\},$$

somit der Unterschied

$$\Delta = 2\delta\,(n_2 - n_1).$$

Die hierdurch hervorgerufene Verschiebung des Bildes, ausgedrückt in Interferenzstreifen ist dann:

$$N = \frac{\Delta}{\lambda} = \frac{2\delta(n_2 - n_1)}{\lambda},$$

[1]) Offenbar dürfen wir die Dicke der Küvettenwand vernachlässigen.

wenn die Wellenlänge des benutzten Lichtes λ ist. Für die untersuchten Flüssigkeiten Tetrachloräthan, Benzol und Wasser ist bei 20°:

$$n_D \text{ bzw. } 1{\cdot}496;\ 1{\cdot}501;\ 1{\cdot}333.$$

Setzen wir $\lambda = 0{\cdot}00058$ mm, so wird z. B. im Falle Tetrachloräthan — Wasser:

$$N = 550\,\delta,$$

oder, ausgedrückt in Skalenteilen (Küvette von 2 cm Länge):

$$N' = 21 \cdot 550\,\delta = 11\,550\,\delta.$$

Ist $\delta = 0{\cdot}001$ mm, so ist die Verschiebung bereits N' = etwa 12 Skalenteile. Die bei der von uns benutzten Küvette beobachtete Verschiebung betrug das Dreifache.

Offenbar ist auch die unvollkommene Form des oberen Bildes (teilweise) auf Rechnung der Tatsache zu setzen, dass die Wände der Küvetten nicht völlig parallel sind. Aus obigem ergibt sich die Notwendigkeit, für das Temperierbad eine Flüssigkeit zu verwenden, deren Brechungsindex dem der zu analysierenden Flüssigkeit möglichst nahe liegt. In dieser Wahl ist man für stark brechende Lösungen ziemlich beschränkt. Wässerige Lösungen mit hohem Brechungsindex sind organischen Flüssigkeiten vorzuziehen, da letztere den Kitt, mit welchem die Fenster des Temperierbades befestigt sind, angreifen. Auch nach anderen Richtungen (siehe unten) besitzen organische Flüssigkeiten Nachteile. Indes eignen sich wässerige Lösungen (wie z. B. Rohrzuckerlösungen oder Lösungen von Kadmiumsalzen) wegen ihrer zu hohen Viskosität nicht zu diesem Zwecke. Wir versuchten sodann Gemische von stark brechenden, wenig flüchtigen organischen Flüssigkeiten zu verwenden, wie z. B. Paraffinöl—Methylsalicylat bzw. Methylnonylketon—Methylsalicylat, in dem erforderlichen Mischungsverhältnis. Beide färbten sich aber alsbald an der Luft. Schliesslich benutzten wir das Tetrachloräthan selbst als Temperierflüssigkeit. Da es aber Harze sehr leicht löst, waren die Ränder der Fenster des Temperierbades zu schützen. Dieselben wurden deshalb mit einer Schicht eines wässerigen Leims (Syndetikon) überzogen. Dieser wird sehr hart und löst sich nicht in Tetrachloräthan. Die die innere Wand des Temperierbades bedeckende Farbschicht wurde entfernt und die nunmehr freiliegende Bronze blank geschmirgelt.

11. Zu 2. Der bedeutende Temperaturkoeffizient des Brechungsindex organischer Flüssigkeiten ist zum Teil Schuld an den starken und immer aufs neue eintretenden Krümmungen der Interferenzstreifen. Ausserdem treten bei diesen Flüssigkeiten infolge ihrer geringen spezifischen Wärme sehr schnell grössere Temperaturschwankungen auf.

Da für Tetrachloräthan bei etwa 20° $\frac{dn}{dt} = -0.0005$[1]) ist, für Benzol -0.00065[2]), erzeugt eine Temperaturdifferenz von 0.01° eine Änderung des Brechungsindex von 6 Einheiten der sechsten Dezimale. Dies entspricht bei einer 2 cm Küvette einer Verschiebung von etwa 10 Skalenteilen. Beim Wasser sind diese Werte etwa 8mal geringer.

Diesen Übelständen beugten wir vor, indem wir folgende Änderungen an dem Apparate anbrachten:

a) In einen grossen Wasserthermostaten löteten wir einen horizontal liegenden Zylinder aus Kupfer, welcher von dem Wasser ganz umspült wurde. In diesen Zylinder setzten wir das Interferometer ein. Der Zylinder besass an seiner oberen Seite eine viereckige Öffnung, welche von vertikalen Rändern, die über das Wasser hinausragten, begrenzt waren. Durch diese Öffnung liessen sich die Küvetten bequem füllen.

b) In die Flüssigkeit des Temperierbades steckten wir einen kleinen Glasrührer, der von einem Heissluftmotor in Bewegung gesetzt wurde. Mittels dieses Rührers wird auch der Wärmeaustausch zwischen der Küvette und dem Bade sehr beschleunigt, so dass bereits 15 Minuten nach dem Füllen der Küvetten die Messungen ausgeführt werden können. Ein bis zwei Minuten zuvor wurde der Rührer zum Stillstand gebracht, zur Vermeidung von Strömungen während des Ablesens.

12. Zu 3. Der Fehler, welcher von dem Verdampfen der Flüssigkeiten bedingt wird, ist bei verdünnten Lösungen gering. Verdampft z. B. aus 2 ccm einer 0.1 norm. Lösung von $C_2H_2Br_4$ in $C_2H_2Cl_4$ 1 mg $C_2H_2Cl_4$, so ruft dies beim Gebrauch einer 2 cm Küvette einen Fehler von etwa 0.8 Skalenteilen hervor. Diesem Verdampfen lässt sich vorbeugen, indem man die Ränder der Deckgläschen, welche die Küvetten abschliessen, einfettet. Es bleibt dann aber noch eine zweite Fehlerquelle bestehen, nämlich das Destillieren der Flüssigkeiten gegen die Deckgläschen. Handelt es sich um wässerige Lösungen, so hat man vorgeschlagen[3]), die Temperatur des „Temperierbades" einige Grade niedriger zu halten als die des Versuchsraumes. Dies genügt indes bei der Analyse flüchtiger Stoffe keineswegs.

Nach längerem Experimentieren fanden wir schliesslich, dass folgender Weg zum Ziele führt: Die Deckgläschen werden ersetzt durch

---

[1]) **Kanonnikoff**, Journ. f. prakt. Chemie, N. F. **32**, 520 (1885).

[2]) **Weegmann**, Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 237 (1888).

[3]) **Hirsch**, Fermentforschung **1**, 38 (1914).

massive Messingkörper, die sehr genau in die Küvetten passen. Dieselben haben einen flachen Rand, der über den Rand der Küvetten greift. Setzt man diese Messingblöckchen in die Küvetten ein, so bleibt darin unten nur ein kleiner Raum zur Aufnahme der Flüssigkeiten frei. Letztere bringt man in die Küvetten mittels einer kleinen Pipette, deren Inhalt gleich dem des in der Küvette noch vorhandenen Raumes ist. Das Ausflussröhrchen der Pipette ist kapillar und so lang, dass es sich durch eine Bohrung des Messungskörpers hindurch in den freien Raum der Küvette einführen lässt. Sodann verschliesst man die Bohrung mit einem genau darin passenden, konisch geschliffenen Messingstift. Ein Einfetten des Küvettenrandes ist nunmehr überflüssig geworden. Verdampfung findet nicht mehr statt, da zwischen dem Messingkörper und der Küvettenwand nur ein äusserst geringer Raum frei bleibt und dieser sich ausserdem von selbst durch Kapillarwirkung mit Flüssigkeit füllt, die als Verschluss wirkt.

13. Zu 4. Getrocknete Flüssigkeiten absorbieren bekanntlich sehr schnell Spuren von Feuchtigkeit. Diese Tatsache erschwert die interferometrische Analyse ganz ausserordentlich. Der grosse Unterschied zwischen dem Brechungsindex des Wassers und organischer Flüssigkeiten hat zur Folge, dass wegen der Empfindlichkeit des Messverfahrens die Gegenwart von minimalen Spuren Wasser Fehler hervorruft, die die anderen Versuchsfehler viele Male übertreffen. Nimmt man die oben beschriebenen Kauteln, so führt dennoch die Gegenwart von Spuren Feuchtigkeit bereits zu ganz enormen Differenzen bei zwei völlig gleichen, einander sofort folgenden Messungen.

Speziell beim $C_2H_2Cl_4$ war dies der Fall infolge der stark hygroskopischen Eigenschaften dieses Stoffes. Aber auch Benzol lieferte unter den genannten Verhältnissen sehr stark wechselnde Werte.

Zunächst stellten wir den Einfluss von Feuchtigkeit auf die Ablesung einigermassen quantitativ fest. Wir stellten uns zu diesem Zwecke eine Lösung von 35 g $C_2H_2Cl_4$ (das auf wasserfreier Phosphorsäure getrocknet war) und 5 mg Wasser her und untersuchten die Lösung im Interferometer gegen das völlig trockene Präparat. Die Verschiebung betrug 85 Skalenteile: die Gegenwart von 0·005 mg Wasser in 2 ccm $C_2H_2Cl_4$ erzeugt somit einen Fehler von einem Skalenteil.

14. Da wir nun stets mit dem Umstande zu rechnen hatten, dass die zu unseren Diffusionsversuchen (vgl. die Abhandlung auf S. 404, speziell S. 414) benutzten Flüssigkeiten fortwährend mit dem Schmier-

mittel (welches zwischen den Diffusionsplatten des benutzten Apparates verwendet wurde) in Berührung sind, und eine Wahl des Schmiermittels noch zu treffen war, standen uns zwei Wege offen: entweder konnte man den organischen Flüssigkeiten zuvor eine geringe Menge Wasser zusetzen, womit der Wasserabsorption aus der Luft vorgebeugt wäre, und dann als Schmiermittel eine wässerige Lösung benutzen oder man konnte mit völlig trockenen Flüssigkeiten arbeiten unter Verwendung einer wasserentziehenden Substanz als Schmiermittel.

15. Das erstgenannte Verfahren führte nicht zu brauchbaren Resultaten. Es wurden als Schmiermittel Lösungen von Phosphorsäure verschiedener Konzentration versucht. Man schüttelte das Tetrachloräthan längere Zeit auf der Schüttelmaschine mit solchen Flüssigkeiten, damit das von der organischen Flüssigkeit aufgenommene Wasser mit dem Schmiermittel im Gleichgewicht sei. Es stellte sich bei der interferometrischen Analyse heraus, dass das in dieser Weise hergestellte wasserhaltige Tetrachloräthan einen wechselnden Wassergehalt aufwies und somit unbrauchbar für genaue Analysen war.

16. Das zweite Verfahren führte schliesslich zum Ziel. Dass hierbei jede Berührung der zu untersuchenden Flüssigkeit mit Wasserdampf aufs peinlichste zu vermeiden ist, ist offenbar. Man bewahrte deshalb das Tetrachloräthan stets über wasserfreier Phosphorsäure, die längere Zeit auf 160° erhitzt war (vgl. S. 414). Die Vorratsflaschen hatten die in Fig. 3 bei *A* dargestellte Form. Ausserdem aber wurde die Flüssigkeit in dieser Flasche wenigstens während eines Tages mit dieser Phosphorsäure geschüttelt, bevor man erstere verwendete.

Das Überführen in die Küvette wurde mittels kleiner Pipetten *J* ausgeführt, die zuvor mit Benzol gereinigt und dann erhitzt waren unter Durchleiten eines Luftstromes, der mittels konzentrierter Schwefelsäure und P_2O_5 getrocknet war. Auch beim Abkühlen durchstrich die trockene Luft die Pipetten. Dieselben waren von engen Kapillaren versehen; sie wurden aus der Flasche *A* folgendermassen gefüllt: Man verbindet die Pipette mittels eines dünnen Kautschukschlauches mit *E* und drückt bei *F* trockene Luft in die Flasche. Die Lösungen wurden hergestellt durch Einwägen der betreffenden Flüssigkeiten in *B*, nachdem die Flasche vorher mit Benzol gereinigt, erhitzt, evakuiert und mit trockener Luft gefüllt war. Die erforderlichen, geringen Mengen $C_2H_2Br_4$, die wir zu unseren Versuchen benutzten, wurden mittels Glaskapillaren in die Flasche gegeben; das Lösungsmittel selbst drückten wir direkt nach *B* hinüber, wobei man zwischen *E* und *G* ein hebelförmiges Glasröhrchen einschaltete. Sollten die Pipetten *J* mit der Lösung aus

B gefüllt werden, so brachte man dieselben durch das Rohr *G* in die Flüssigkeit. Ein Kautschukring, welcher die Kapillare der Pipette umgab, besorgte den luftdichten Verschluss. Sodann wurde bei *H* trockene Luft in den Apparat gepresst.

Die Pipetten sind ganz, bis in die obere Kapillare zu füllen. Man verschliesst dieselben in der in Fig. 3 angedeuteten Art und Weise mittels Kautschukröhrchen[1]).

17. Verfährt man in der beschriebenen Weise, so lassen sich die Flüssigkeiten in den Pipetten während wenigstens 12 Stunden völlig unverändert aufbewahren. Die in Tabelle 1 zusammengefassten Ver-

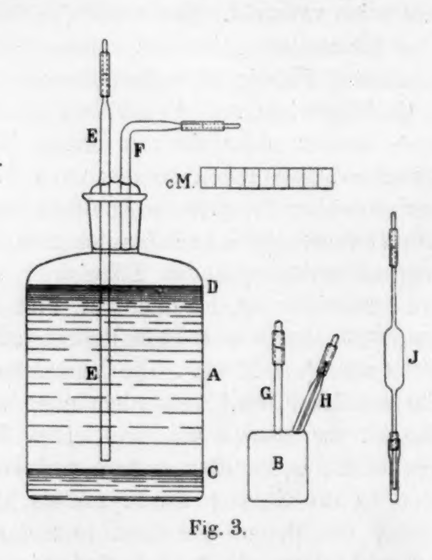


Fig. 3.

suche, welche an verschiedenen Lösungen zu verschiedenen Zeiten[2]) nach dem Füllen der Pipetten angestellt wurden, belegen dies.

18. Die Reinigung der Küvetten erfolgte mittels eines mit Benzol getränkten Baumwollbausches, welcher auf ein Holzstäbchen gewickelt war. Alkohol und Äther wurden nicht verwendet, weil letzterer infolge seiner schnellen Verdampfung Wasserdampf auf dem Glase kondensiert.

---

[1]) Dies gilt gleichfalls für die Flaschen *A* und *B*. Der eingeschliffene Stopfen von *A* war am unteren Ende mit Phosphorsäure „gefettet", an der oberen mit Paraffin verschlossen. Man hielt das Steigrohr *E* stets mit Flüssigkeit gefüllt und erneuerte die Flüssigkeit stets vor dem Füllen von *J* bzw. *B* aus *A*.

[2]) Der Nullstand wurde selbstverständlich auch jedesmal ermittelt.

Tabelle 1.

Pipetten-nummer	Zeitpunkt der Messung nach dem Füllen (in Std.)	Interferometerablesung	
		Lösung I	Lösung II
1	0	583·1	651·4
2	5	583·2	650·5
3	12	583·3	651·8

19. Vor dem Füllen mit den betreffenden Flüssigkeiten trocknete man die Küvetten aufs sorgfältigste mit Baumwolle und füllte dieselben mit trockener Luft, nachdem die Messingkörper eingesetzt waren. Die letzteren schützen die Flüssigkeit nicht nur gegen Verdampfen, sondern auch gegen Wasserabsorption. Infolgedessen ändert sich während der Zeit, die eine Messung erfordert, der Stand des Interferometers nicht. Im Laufe mehrerer Stunden verschiebt sich der Nullpunkt um ein geringes, da die Vergleichsflüssigkeit in C_2 Wasser aufnimmt. Indem man aber wiederholt während jeder Messungsreihe den Nullstand zu verschiedenen Zeitpunkten feststellt, lässt sich die Änderung des Nullpunktes bequem ermitteln und in Rechnung ziehen.

20. Die Ablesungen wurden folgenderweise ausgeführt: Bei jeder Bestimmung nahm man acht unabhängige Ablesungen vor, wobei das Einstellen des oberen Interferenzbildes stets nach derselben Seite erfolgte, um einen Fehler zu vermeiden, welcher von dem toten Gang der Mikrometerschraube bedingt wird. Da die Distanz zwischen den beiden schwarzen Streifen im unteren und oberen Bilde nicht genau die gleiche war, stellte man ein auf das Zusammenfallen der beiden linken. Stets wartete man mit dem Ablesen, bis die Bilder vollkommen gerade waren. Die Temperatur der Flüssigkeit des Temperierbades wurde stets auf 16—17° gehalten. Die Abweichungen, welche in derselben Reihe von Ablesungen auftraten, waren nicht grösser als in dem Falle der wässerigen Lösungen (vgl. unsere Abhandlung S. 349, speziell S. 395). Nur unter Beachtung der obengenannten Kauteln lässt sich für Stoffe, wie die von uns benutzten, eine befriedigende Reproduzierbarkeit der Messungen erzielen. Infolge der beschriebenen Komplikationen ist dieselbe nicht so gross, wie bei den wässerigen Lösungen. Aus einer grösseren Anzahl Bestimmungen, die zum Feststellen der Reproduzierbarkeit ausgeführt wurden, ergab sich, dass dieselbe auf etwa einen Skalenteil zu setzen ist.

Zusammenfassung.

Es wurden die Ursachen der Schwierigkeiten erörtert, welche eintreten, falls man versucht das Interferometer von Zeiss (Rayleigh-Löwe) zur Analyse von Lösungen in organischen Flüssigkeiten zu verwenden. Sodann wurden die Kauteln besprochen, welche erforderlich sind, um die Genauigkeit der Messungen auf dieselbe Grössenordnung zu bringen als die, welche sich bei wässerigen Lösungen erreichen lässt.

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium.
Juni 1921.

Ein Präzisionsverfahren zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in beliebigen Lösungsmitteln.

Von

Ernst Cohen und H. R. Bruins.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 9. 22.)

Einleitung.

Überblickt man das Material, welches die zahlreichen bisher ausgeführten Untersuchungen auf dem Gebiet der Diffusiometrie geliefert haben[1]), so ist man erstaunt über die weit auseinandergehenden Werte, welche für die Diffusionsgeschwindigkeit (bei gegebener Temperatur und gegebener Konzentration) eines bestimmten Stoffes in einem bestimmten Lösungsmittel gefunden sind. Nicht nur zeigen die Ergebnisse, welche verschiedene Autoren nach verschiedenen Methoden erhielten, häufig sehr bedeutende Differenzen (selbst bis 60%), auch die Unterschiede zwischen den Werten, welche derselbe Autor nach einer bestimmten Methode in unabhängigen Versuchen ermittelte, betragen in vielen Fällen 5—10%, ja, selbst mehr. Dies gilt für Temperaturen, welche von Zimmertemperatur nicht allzuweit entfernt sind, und insofern es sich um wässerige Lösungen handelt. Wendet man sich höheren Temperaturen, sowie organischen Flüssigkeiten zu, so stellt sich alsbald heraus, dass die bisher bekannten Verfahren zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten unbrauchbar sind. Dementsprechend sagt denn auch Öholm[2]), dessen ausgedehnte Untersuchungen mit wässerigen Lösungen zu den besten auf diesem Gebiet

---

[1]) Zum Teil zusammengestellt in den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein-Roth, Berlin 1912, S. 133 ff.

[2]) Meddel. Nobelinst. 2, Nr. 23, S. 23 (1913).

zu rechnen sind: „Um eine vollständige Kenntnis der Diffusion vom Wärmegrad zu erlangen, müssen genauere Messungen innerhalb weiterer Temperaturintervalle ausgeführt werden, als bisher geschehen ist. Mit den zurzeit angewandten Methoden stösst man jedoch hierbei auf fast unüberwindliche Schwierigkeiten."

Auf Grund des oben Gesagten haben wir uns in den nachstehend beschriebenen Untersuchungen die Ausarbeitung eines allgemein verwendbaren Präzisionsverfahrens zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten zur Aufgabe gestellt. Dasselbe sollte uns instand setzen, mit möglichst grosser Genauigkeit Diffusionsgeschwindigkeiten zu bestimmen, sowohl in Wasser wie in organischen Flüssigkeiten und zwar innerhalb eines möglichst grossen Temperaturintervalls.

Erstes Kapitel.

Kritik der bisherigen Methoden der Diffusiometrie.

1. Wir wollen zunächst die Ursachen der genannten unbefriedigenden Resultate erörtern. Zu diesem Zwecke werden wir die Methoden der Diffusiometrie besprechen und die wichtigsten miteinander vergleichen. Es liegt nicht in unserer Absicht, dabei erschöpfend vorzugehen, nur die Hauptsachen sollen behandelt werden; auf nebensächliche Einzelheiten experimenteller Art kann nicht eingegangen werden.

2. Im allgemeinen liegen sämtlichen Diffusionsbestimmungen folgende Prinzipien zugrunde:

a) Man studiert den (in vertikaler Richtung fortschreitenden) Diffusionsvorgang in einem völlig zylindrischen oder prismatischen (vertikal aufgestellten) Gefässe. In diesem Falle reduziert sich die allgemeine Diffusionsgleichung zu einer eindimensionalen, welche sich aus dem Fickschen Gesetz ableiten lässt:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \qquad (1)$$

Diese beschreibt den Zusammenhang, welcher zu jeder Zeit an jeder horizontalen Schicht besteht zwischen der Änderung des dort herrschenden Konzentrationsfalles $\frac{\partial c}{\partial x}$ in vertikaler Richtung und der hierdurch hervorgerufenen Änderung der Konzentration mit der Zeit.

b) Man wählt als Ausgangspunkt eine scharf definierte Anfangsverteilung des diffundierenden Stoffes in dem Diffusionsmedium[1]. Unter den von dieser Verteilung bedingten Anfangsbedingungen und

[1] Bei manchen Methoden ist die Anfangsverteilung unwesentlich.

mit Beachtung der Grenzbedingungen (welche sich aus der Einrichtung des betreffenden Diffusionsapparates ergeben), lässt sich dann in vielen Fällen aus der Gleichung (1) auf S. 350 die Gleichung ableiten, welche die Konzentrationsverteilung in jedem folgenden Zeitpunkt darstellt. Die Zeit, welche erfordert wird, um bei verschiedenen diffundierenden Stoffen die nämliche Verteilung zu erreichen, ist der Diffusionskonstante D jener Stoffe verkehrt proportional. Bei Diffusionsmessungen berechnet man umgekehrt den Wert von D, indem man die in einem bestimmten Moment b e o b a c h t e t e Konzentrationsverteilung in der integrierten Gleichung (1) substituiert.

c) Die Integration von (1) ist im allgemeinen nur möglich, falls man annimmt, dass D konstant ist. Für sämtliche, darauf fussende Messungen gilt somit als notwendige Bedingung, dass innerhalb des Messungsgebietes der Diffusionskoeffizient von der Konzentration unabhängig ist.

3. Offenbar wird jedes Messverfahren ceteris paribus genauere Resultate liefern je nachdem:

1. Unter den obwaltenden Verhältnissen die idealen Bedingungen, welche in dem unter a), b) und c) genannten aufgeschlossen liegen, und die bei der Berechnung als streng gültig betrachtet werden, dem Tatbestande genauer entsprechen.
2. Die Genauigkeit eine grössere ist, mit der sich die Konstanten des Apparates feststellen lassen, sowie die Grössen, mit deren Hilfe die Diffusionsgeschwindigkeit ermittelt wird.
3. Störungen durch äussere Einflüsse geringer sind.

Dies sind somit die Gesichtspunkte, von wo aus die verschiedenen Verfahren zu betrachten sind.

4. Zur bequemeren Übersicht sowohl als zur Beurteilung teilen wir die verschiedenen Methoden in zwei Hauptgruppen, die in experimenteller Hinsicht prinzipiell verschieden sind.

A. Die Verfahren, bei denen der Diffusionsvorgang verfolgt wird mittels k o n t i n u i e r l i c h e r oder i n t e r m i t t i e r e n d e r Beobachtung. Charakteristisch für diese Gruppe ist der Umstand, dass die Konzentrationsänderung in einer oder mehreren u n e n d l i c h dünnen Schichten bestimmt wird (ausgenommen bei der Clack schen Methode).

B. Die Verfahren, bei denen nach beliebiger, gemessener Zeit der Diffusionsvorgang unterbrochen wird, während dann die herrschende, mittlere Konzentration in verschiedenen e n d l i c h e n Schichten der Diffusionssäule ermittelt wird.

5. In jeder dieser Hauptgruppen lassen sich die verschiedenen Methoden, die wir als A- bzw. B-Methoden bezeichnen wollen, je nach der Art und Weise der Beobachtung weiter in Gruppen verteilen.

Der Raumersparnis wegen führen wir hier die betreffenden Methoden nur an und verweisen weiter auf die diesbezüglichen Originalabhandlungen.

A. Methoden mit kontinuierlicher oder intermittierender Beobachtung.

1. Elektrische Methoden[1].
   a) Erste Methode von Weber[2].
   b) Zweite Methode von Weber[3].
   c) Das Verfahren von Procopiu[4].
2. Optische Methoden.
   a) Methode von Wiener[5].
   b) Methode von Thovert[6].
3. Die Gravitationsmethode von Clack[7].
4. Methode von Stefan[8].
5. Die Indikatormethode[9].

B. Methoden, bei denen die Messung nach dem Unterbrechen des Diffusionsvorganges ausgeführt wird.

1. Die Ficksche Methode[10].
2. Erstes Verfahren von Graham („Becher“verfahren)[11].
3. Verfahren von Schuhmeister[12].

---

[1]) Ausschliesslich für Diffusionsmessungen in Quecksilber ausgearbeitete Methoden sind die von G. Meyer [Wied. Ann. **61**, 225 (1897)] sowie von des Coudres [Wied. Ann. **52**, 191 (1894)].

[2]) Wied. Ann. **7**, 469 (1879).

[3]) Wied. Ann. **7**, 536 (1879); vgl. auch Seitz, Wied. Ann. **64**, 759 (1898).

[4]) Ann. de Physique **9**, 96 (1918).

[5]) Wied. Ann. **49**, 105 (1893); Heimbrodt, Ann. d. Physik (4) **13**, 1028 (1904).

[6]) Ann. de Chim. et de Phys. (7) **26**, 366 (1902); Ann. de Physique **2**, 369 (1914).

[7]) Phil. Mag. (6) **16**, 863 (1908); Nature **107**, 445 (1921).

[8]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien **98**, (II) 1418 (1889).

[9]) Stefan, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien **98**, (II) 616 (1889); Fürth, Bauer und Piesch, Biochem. Zeitschr. **100**, 29 (1919).

[10]) de Heen, Bull. Acad. de Belg. (3) **8**, 219 (1884); Griffiths, Phil. Mag. (5) **47**, 530 (1899).

[11]) v. Wroblewski, Wied. Ann. **13**, 606 (1881); Wiedeburg, Wied. Ann. **41**, 675 (1890).

[12]) Schuhmeister, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien **19**, (II) 603 (1879); Dummer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **109**, 31 (1919).

4. Zweites Verfahren von Graham[1]).
   a) Apparat von J. D. R. Scheffer[2]) und von Arrhenius[3]).
   b) Apparat von The Svedberg und Andrea Andreen-Svedberg[4]).
   c) Apparat von Öholm[5]).
   d) Apparat von v. Wogau[6]).

6. Zunächst sei festgestellt, dass die unter A. aufgeführten Verfahren a priori denen der B-Gruppe vorzuziehen sind, da die A-Verfahren bei jedem Versuche eine grössere Anzahl von Daten liefern, aus welchen sich je ein Wert für den Diffusionskoeffizienten berechnen lässt. Dass die Methoden dieser Gruppe auch nach anderen Richtungen viele Vorteile aufweisen, wird sich alsbald zeigen, aber gleichfalls wird sich bei der folgenden Besprechung ergeben, dass diese nicht gegen die zahlreichen Nachteile aufwiegen. Bei der nunmehr folgenden Erörterung wollen wir der Reihenfolge nach die auf S. 351 aufgezählten Gesichtspunkte in den Vordergrund bringen.

Abweichungen von den mathematischen Voraussetzungen.

a) Die Konzentration.

7. Da bei der Integration der Diffusionsgleichung der Veränderlichkeit des Diffusionskoeffizienten mit der Konzentration nicht Rechnung getragen ist, ist es notwendig, das Konzentrationsintervall, welches während der Messungen auftritt, so klein zu halten, dass D innerhalb desselben tatsächlich als konstant zu betrachten ist. Da in den meisten Fällen Bestimmung der Diffusionsgeschwindigkeit in dem reinen Lösungsmittel der Zweck der Messungen ist, handelt es sich also darum, die betreffende Substanz aus sehr verdünnter Lösung diffundieren zu lassen. Geschieht dies nicht, so kommt dem berechneten „Diffusionskoeffizienten“ eine einfache physikalische Bedeutung nicht zu. Ausserdem aber tritt beim Verdünnen von konzentrierteren Lösungen meist eine Volumänderung ein, die ebenfalls einen Fehler hervorruft.

---

[1]) Vgl. auch Heymann, Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 204 (1912); J. C. Graham, Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 257 (1905); Euler, Wied. Ann. **63**, 273 (1897).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 390 (1888).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 51 (1892).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 145 (1911).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 309 (1905).

[6]) Ann. d. Physik (4) **23**, 345 (1907); vgl. auch Öholm, Meddel. Nobelinst. **2**, Nr. 22 (1913).

Bei fast allen bisher in der Literatur beschriebenen Messungen, nach welcher Methode dieselben auch ausgeführt wurden, kamen mehr oder weniger konzentrierte Lösungen zur Verwendung. In den sorgfältigsten Untersuchungen wurde dann zwar durch Extrapolieren die Diffusionskonstante bei unendlicher Verdünnung berechnet, aber der so ermittelte Wert ist dennoch sehr unsicher wegen des grossen Intervalls, über welches sich die Extrapolation erstreckte. Nahezu sämtliche A-Verfahren sind selbst an die Verwendung konzentrierter Lösungen gebunden. Hierzu gehören in erster Linie die, bei welchen gesättigte Lösungen benutzt werden (die von Stefan A 4, und aus der Gruppe B die von Fick B 1), es sei denn, dass man sich auf sehr wenig lösliche Stoffe beschränkt.

Auch die elektrischen Methoden, welche auf der Messung des Potentialunterschiedes zwischen einer Metallelektrode und einer Elektrolytlösung fussen, haben diesen Nachteil. Es ist ja in den meisten Fällen nicht möglich, in sehr verdünnter Lösung eine befriedigend reproduzierbare EK zu erhalten. Und gerade hiervon hängt die Brauchbarkeit der Methode ab, da geringe Änderungen der EK bereits zu grossen Änderungen des Verhältnisses zwischen den Konzentrationen an beiden Elektroden führen würden. Weber (A 1a) benutzte dementsprechend Lösungen, deren Konzentrationen zwischen 21% und 32% wechselten. Bei dem Verfahren nach Procopiu (A 1c) muss die untere Schicht auch sehr konzentriert sein, zur Vermeidung eines flachen Minimums. Auch die Gravitationsmethode (A 3) lässt sich nur bei relativ bedeutenden Dichteänderungen, somit bei hohen Anfangskonzentrationen ausführen (vgl. unten S. 358).

Die B-Methoden erfordern Lösungen von hoher Konzentration, falls die Analysenmethode, welche zur Feststellung der Konzentration des diffundierenden Stoffes benutzt wird, nicht sehr genau ist. Dieser Nachteil wird besonders fühlbar bei der Untersuchung der Diffusion in organischen Flüssigkeiten, da man dort gewöhnlich auf die refraktometrische Analyse angewiesen ist. Öholm[1]) z. B. benutzte selbst Lösungen von 25%, Dummer[2]) solche von 10—20%.

Nur die optischen Methoden bieten diese Schwierigkeit nicht. Thovert (A 2b) z. B. benutzte bei seinen Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln Lösungen von höchstens 2%; Heimbrodt dagegen verwendete auch solche von etwa 9%. Bei den optischen Methoden ist die erforderliche Konzentrationsdifferenz grösser, je nachdem die

[1]) Meddel. Nobelinst. **2**, Nr. 26, S. 4 (1913).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **109**, 31 (1918).

Länge des Diffusionsgefässes sowie der Einfluss des gelösten Stoffes auf den Brechungsindex des Lösungsmittels geringer ist. Die Länge des Gefässes (d. h. der Weg, den das Licht in der Flüssigkeit durchsetzt) lässt sich indes nicht beliebig vergrössern, weil die Abweichungen von den bei der Berechnung eingeführten Näherungen bald so bedeutend werden, dass hierdurch ein grosser, und zwar systematischer Fehler entstehen würde[1]. Wir haben hier einer Fehlerquelle gedacht, welche bisher im allgemeinen viel zu wenig beachtet worden ist. Auch wenn ein Verfahren genau reproduzierbare Resultate liefert, können diese bedeutend von dem „wahren" Diffusionskoeffizienten abweichen, falls hierbei Lösungen ineinander diffundieren, die eine grosse Konzentrationsdifferenz aufweisen. Welche Werte man findet, wird dabei gänzlich von der Art des verwendeten Messverfahrens abhängen. Die ungenügende Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen verschiedener Methoden ist teilweise dieser Ursache zuzuschreiben.

b) Die Begrenzung des Diffussionsgefässes.

Bei den Verfahren mit begrenzter Diffusionsschicht ist es nötig, dass die obere und untere Grenzfläche flach ist, während der Durchschnitt des Diffusionszylinders überall der gleiche sein muss. Was die erste Bedingung betrifft, so sei bemerkt, dass freie Flüssigkeitsoberflächen infolge kapillarer Wirkungen niemals völlig flach sind, speziell gilt dies beim Wasser. Der hierdurch verursachte Fehler im Resultat der Messungen ist grösser, je nachdem die Länge und der Durchschnitt des Zylinders geringer ist (vgl. hierüber ausführlicher S. 357). Öholm[2] benutzte ausserdem als untere Fläche eine solche aus Quecksilber und beobachtete dementsprechend einen merklichen Einfluss der Krümmung derselben auf die Höhe der unteren Diffusionsschicht, welche indes nicht in Rechnung gezogen wurde. Die zylindrische bzw. prismatische Form des Gefässes ist im voraus zu kontrollieren, da Glasröhren fast niemals an allen Stellen denselben Durchschnitt haben. In den genannten Untersuchungen ist darauf tatsächlich geachtet worden, indem man den Diffusionszylinder auf kathetometrischem Wege untersuchte.

c) Anfangsbedingungen.

In vielen Fällen muss beim Anfang der Diffusion eine scharfe Trennungsfläche zwischen beiden Flüssigkeiten bestehen. Diese An-

[1] Vgl. hierüber Thovert, Ann. de Physique **2**, 395 (1914).
[2] Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 313 (1905).

fangsbedingungen spielen bei Messungen im stationären Zustand keine Rolle (A 3, A 4 und B 1); bei dem Thovertschen Verfahren (A 2b) ist eine eventuell vorhandene Abweichung nicht von Bedeutung, falls erst dann mit den Messungen begonnen wird, wenn die Diffusion bereits längere Zeit vor sich gegangen ist[1].

Bei anderen Methoden aber (sowohl bei solchen der Gruppe A als bei denen der Gruppe B) ist beim Aufeinanderbringen der beiden Schichten stets die peinlichste Sorgfalt zu beachten; speziell wenn die Differenz zwischen den Dichten der Schichten eine sehr geringe ist, ist die Chance, dass eine Vermischung eintritt, gross. Dies ist auch der Grund für die bereits genannte Tatsache, dass man so häufig stark konzentrierte Lösungen verwendet hat.

Am besten lässt sich diese Schwierigkeit überwinden bei dem von Schuhmeister (B 3) benutzten Verfahren, sowie bei der Methode von von Wogau (B 4d). Hier lässt sich das Übereinanderbringen der Flüssigkeiten in kurzer Zeit und dennoch sehr gleichmässig, z. B. durch Verwenden einer feinen Schraube bewerkstelligen. Zwar lässt sich das Vermischen niemals völlig vermeiden, aber bei nicht zu grosser relativer Geschwindigkeit wird es wahrscheinlich gering sein.

Wird das Füllen mittels einer Pipette ausgeführt, wie bei den Apparaten von Thovert, Scheffer-Arrhenius-Öholm, so dauert es ziemlich lange (20—120 Minuten) und es tritt infolge der Adhäsion der Flüssigkeit an der Wand ein Vermischen der Flüssigkeiten ein. Arrhenius sowie auch Thovert entfernen ausserdem die Pipette nach dem Füllen. Die Grösse der scheinbaren Beschleunigung der Diffusion, die durch das Vermischen erzeugt wird, ist von Heimbrodt sowie von Thovert in einigen Messungen ermittelt. Sie fanden, dass der Anfangszeitpunkt der Diffusion hierdurch scheinbar verfrüht wird und zwar, abhängig von der Füllgeschwindigkeit, mit einem Betrage, der zwischen einem Teil einer Minute und 15 Minuten liegt. Bei kurzen Diffusionszeiten kann hier somit ein bedeutender Fehler entstehen. Auch bei dem „Becher“verfahren (B 2) stösst man nach dieser Richtung auf Schwierigkeiten.

Einer der grossen Vorteile der zweiten Methode von Weber (A 1b) ist gerade, dass hier dieser Übelstand nicht vorliegt. Demgegenüber steht aber, dass es sehr zweifelhaft ist, ob die berechnete Anfangsverteilung tatsächlich erhalten wird, da der Abhängigkeit der

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. (7) **26**, 373 (1902).

Überführungszahl von der Konzentration nicht Rechnung getragen ist. Ausserdem aber kann infolge der Stromwärme Konvektion eintreten.

d) Grenzbedingungen.

Eine Besprechung der Grenzbedingung, dass durch die obere und untere Grenzfläche der gelöste Stoff nicht diffundiert, ist überflüssig. Bei der ersten Grahamschen Methode (B 2) gilt an der oberen Fläche die Grenzbedingung $c = 0$. Dieser kann niemals Genüge geleistet werden, da die diffundierende Substanz in der Mitte nach den Rändern abfliessen muss; dieselbe wird somit über die flache Grenzfläche hinaus diffundieren, so dass dieselbe tatsächlich gekrümmt ist. Man kann diesem Übelstande teilweise vorbeugen, indem man einen langsamen Flüssigkeitsstrom über den oberen Rand leitet. Dadurch wird indes die Chance grösser, dass Konvektion eintritt. Das nämliche gilt für alle Methoden, bei denen die Messungen im stationären Zustande ausgeführt werden. Dort liegt ausserdem dieselbe Schwierigkeit für die untere Grenzfläche $c = c_0$ vor, die praktisch stets eine gekrümmte Oberfläche sein wird, da die durch den Zylinder fortdiffundierende Substanz nicht schnell genug nachgeliefert wird.

Die Apparatkonstanten und die Grössen, mittels deren der Diffusionsvorgang verfolgt wird.

a) Die Apparatkonstanten.

8. Die Konstanten, welche in den Messungen mit den meisten Apparaten auftreten, sind die Gesamthöhe des Diffusionszylinders, die Höhe der verschiedenen Schichten, der Diffusionssäule sowie in manchen Fällen (A 3, B 1, B 2, B 3) die Oberfläche des Querschnitts. Die zuerst genannten Grössen lassen sich mit dem Kathetometer oder dem Sphärometer messen und zwar relativ genauer, je nachdem die Höhe eine grössere ist. Die Bestimmung des Querschnitts erfolgt gewöhnlich durch Auswägen mittels Quecksilber. Ist die Höhe des Diffusionszylinders relativ gering, so ist die Höhe der Säule, falls eine freie Flüssigkeitsfläche vorliegt, ganz undefiniert infolge von Kapillarwirkungen.

Es hat z. B. Thovert gefunden, dass bei dem von ihm benutzten Gefässe von 2 cm Durchschnitt fast ein Viertel der ganzen Flüssigkeitssäule in dem kapillaren Meniskus lag! Er versuchte die wirksame Höhe zu ermitteln; die Unsicherheit bleibt indes sehr bedeutend. Meist hat man diesem Umstande nicht die geringste Aufmerksamkeit ge-

schenkt[1]), obwohl der dadurch bedingte Fehler ein systematischer ist, welcher die absoluten Werte fälscht.

b) Die Fehler in der Bestimmung der Grössen, mittels deren das Fortschreiten des Diffusionsvorganges verfolgt wird, geben in den meisten Fällen nur Anlass zu „zufälligen" Fehlern im Resultat, setzen somit die Reproduzierbarkeit der Messungen herab. Wie gross der Einfluss dieser Messfehler auf den Wert des Diffusionskoeffizienten ist, hängt gänzlich von der Art der verwendeten Methode ab. Bei den A-Methoden ist dieser Einfluss im allgemeinen bedeutend. Die optischen Verfahren erfordern eine sehr genaue Messung, falls es sich um eine Reproduzierbarkeit von 2% handelt. Die Thovertsche Methode geht selbst nicht weiter als etwa 3%.

Auch in den elektrischen bedingt ein geringer Fehler in der gemessenen EK eine ziemlich bedeutende Abweichung im Konzentrationsunterschiede an den Elektroden, welche daraus berechnet wird (vgl. auch S. 354). Die störende EK, die an den Metallplatten auftritt[2]), setzt denn auch die Genauigkeit der Messungen stark herab.

Im Clackschen Verfahren sind aus derartigen Gründen bedeutende Dichteunterschiede zu verwenden, während die Stefansche Methode sehr ungenau ist, infolge der Tatsache, dass die zu messende Grösse sich nur um ein geringes während des Diffusionsvorganges ändert.

Da es sich bei den B-Methoden meist um das Bestimmen von Konzentrationen nach Ablauf des Diffusionsversuches handelt, hängt hier somit die Reproduzierbarkeit nach dieser Richtung ab von der Genauigkeit des verwendeten Analysenverfahrens. Diese ist nun, wie bereits betont wurde, speziell im Falle der nichtwässerigen Lösungsmittel gering; dies ist einer der Gründe, weshalb bisher Diffusionsmessungen in organischen Flüssigkeiten ganz besonders unbefriedigende Resultate geliefert haben. Handelt es sich darum, die Genauigkeit der Messungen in solchen Fällen zu vergrössern, so war man fast stets genötigt, sehr konzentrierte Lösungen zu verwenden (vgl. hierzu aber S. 354).

Aber auch dann sind die Abweichungen in miteinander korrespondierenden Bestimmungen häufig noch besonders gross, z. B. 10 bis 20%[3]).

---

[1]) Z. B. Öholm, Meddel. Nobelinst. **2**, Nr. 22 (1913).

[2]) Seitz, Wied. Ann. **64**, 759 (1898).

[3]) Öholm, Meddel. Nobelinst. **2**, Nr. 26 (1913); Dummer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **109**, 31 (1919).

c) Der Effekt von Fehlern in der Zeitmessung

ist grösser, je nachdem die Diffusionszeit eine geringere ist; bei sehr lang fortgesetzten Versuchen ist derselbe zu vernachlässigen. Nimmt das Aufeinanderbringen und Trennen der Schichten viel Zeit in Anspruch, so ist die Diffusionszeit schlecht definiert. Dies ist speziell der Fall bei solchen Methoden, die die Verwendung einer Pipette fordern (B 4a, b und c; A 2 usw.).

Äussere Störungen.

9. Die äusseren Störungen, welche Konvektion zur Folge haben, können verursacht werden:

1. am Anfang und Ende des Versuchs durch Vermischung;
2. während der Diffusion;
   a) durch Temperaturschwankungen;
   b) durch Erschütterungen (Vibrationen).

Zu 1. Die Komplikationen, welche am Anfang des Versuchs auftreten, sind bereits unter den Anfangsbedingungen erörtert worden. Nur bei den Methoden der Gruppe B findet plötzliche Unterbrechung der Diffusion statt, wodurch eine Vermischung der Schichten auftreten kann. Die A-Methoden sind somit auch in dieser Hinsicht den B-Methoden vorzuziehen. Wie bereits oben auseinandergesetzt wurde, unterliegen von letztgenannten die von Schuhmeister (B 3) und von v. Wogau (B 4d) am wenigsten diesem Übelstande.

Zu 2. Infolge der häufig sehr langen Versuchsdauer hält es schwer, die hier genannten Störungen völlig zu vermeiden. Sind dieselben nicht zu gross, so rufen sie ausschliesslich eine scheinbare Beschleunigung der Diffusion hervor. Bald aber entstehen bedeutende Abweichungen. Dies ist speziell der Fall bei den optischen Methoden. Obwohl dort die Diffusionszeiten sehr kurz sein können (5 Stunden bei Thovert, 9 Stunden bei Heimbrodt), womit die Möglichkeit des Entstehens von Strömungen infolge von Temperaturdifferenzen eingeschränkt wird, treten bei derartigen Messungen häufig ganz enorme Störungen ein. Wir glauben dieselben der Tatsache zuschreiben zu müssen, dass bei diesen Methoden die Änderung des Konzentrationsgradienten gemessen wird, eine Grösse, die infolge örtlicher Konvektion in viel höherem Masse geändert wird, als die Konzentration selbst, da sein absoluter Wert ausserdem ein viel geringerer ist.

a) Durch Temperaturschwankungen.

Meistens werden Diffusionsmessungen in Kellerräumen ausgeführt bei geringen und langsam verlaufenden Temperaturänderungen, wobei man ausserdem den betreffenden Apparat in einen Wasserbehälter stellt (Thovert, Svedberg u. a.). Dennoch erreichen die Schwankungen der Temperatur, selbst bei den sorgfältigsten Messungen, einige Zehntelgrade. Ausserdem ist man, auch was die mittlere Temperatur betrifft, von äusseren Umständen abhängig. Gewöhnliche Wasserthermostaten, deren Erwärmung vom Boden aus stattfindet, eignen sich nicht zu diesem Zwecke, da die schnellen, wenn auch geringen Temperaturschwankungen viel eher zu Strömungen in der Diffusionsschicht Anlass geben, als langsame[1]).

Öholm[2]) versuchte, ein Zimmer als Thermostat einzurichten, indem er dasselbe mittels eines grösseren Gasbrenners mit Thermoregulatoren und Ventilatoren auf konstanter Temperatur erhielt. Indes gelang es ihm nicht, die Schwankungen unter 1° herabzubringen.

Grosse Vorteile nach dieser Richtung bietet das zweite Verfahren von Weber (A 1b); nicht nur ist dabei die Diffusionszeit eine kurze, aber der Apparat lässt sich in einem abgeschlossenen Thermostaten aufstellen.

b) Erschütterungen (Vibrationen) während des Diffusionsvorganges

lassen sich möglichst dämpfen, indem man die Apparate auf Tischen verschraubt, die auf den Fundierungen des Laboratoriums ruhen. Weitere Fürsorgen wurden bisher nach dieser Richtung nicht genommen. Bei der Indikatormethode wird diese Fehlerquelle vermieden, indem man die betreffende Substanz in ein Gel diffundieren lässt. Inzwischen ist dieses Verfahren nicht empfehlenswert, da die Diffusionsgeschwindigkeit durch gelatinöse Stoffe herabgesetzt wird und ausserdem andere Komplikationen auftreten können[3]).

10. Insofern das oben Gesagte sich in wenigen Worten zusammenfassen lässt, können wir sagen: Die geringe Reproduzierbarkeit von Diffusionsversuchen ist hauptsächlich der ungenügenden Genauigkeit der Analysenmethoden sowie der Störungen am Anfang, Ende und während der Diffusion zuzuschreiben. Die grossen Abweichungen, welche zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Autoren vor-

[1]) Kawalki, Wied. Ann. **52**, 177 (1894).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 378 (1910).
[3]) Öholm, Meddel. Nobelinst. **2**, Nr. 30 (1913).

liegen, finden ausserdem ihre Ursache in der Tatsache, dass den mathematischen Bedingungen nicht Genüge geleistet ist, sowie in der Ungenauigkeit der Apparatenkonstanten.

Keine der bisher benutzten Methoden ist in jeder Hinsicht den anderen vorzuziehen. Die A-Verfahren weisen gegenüber den B-Verfahren folgende Vorteile auf:

1. Möglichkeit einer grösseren Anzahl von Messungen während eines jeden Versuchs.
2. Kurze Diffusionszeit (meistens).
3. Störungen durch Unterbrechen des Vorganges sind nicht vorhanden.

Demgegenüber stehen folgende Nachteile:

1. Der Einfluss der Messfehler auf die berechnete Diffusionskonstante ist grösser.
2. Der Einfluss von Störungen auf die Messresultate ist grösser.

Unter den A-Verfahren sind die optischen den anderen vorzuziehen. Bei genügend genauer Analyse verdienen die B-Verfahren, speziell die zweite Methode von Graham (B 4), den Vorzug.

Zweites Kapitel.

Methodik.

A. Die zu stellenden Anforderungen.

11. Zur Beantwortung der Frage: welches Messverfahren eignet sich am meisten als Prinzip einer allgemeinen Methode zur Bestimmung von Diffusionskonstanten, welche hohen Anforderungen Genüge leistet, wollen wir die im vorangehenden Kapitel gegebene kritische Besprechung heranziehen.

In erster Linie sind die dort behandelten Verhältnisse zu beachten, welche im Zusammenhang mit der zu erzielenden Genauigkeit von Bedeutung sind:

1. Die Realisierbarkeit der mathematischen Voraussetzungen.
2. Die Genauigkeit, mit welcher die in den Messungen auftretenden Grössen sich bestimmen lassen.
3. Das Vermeiden von Störungen.

Ausserdem aber sind die speziellen Anforderungen zu beachten, welche die Brauchbarkeit innerhalb weiter Grenzen in bezug auf das Diffusionsmedium und die Temperatur an das Verfahren stellt.

Diese lassen sich folgenderweise zusammenfassen:

a) Anwendbarkeit auf Messungen in Wasser sowohl wie in organischen Medien.

12. Diese erfordert, dass die Eigenschaft, mittels welcher das Fortschreiten der Diffusion gemessen wird, eine allgemeine sei; Methoden, welche auf einer Messung des elektrischen Leitvermögens oder der optischen Aktivität fussen, auf Eigenschaften also, welche nur bestimmten Klassen von Stoffen eigen sind, kommen somit nicht in Betracht.

Ausserdem ist es erwünscht, dass für die Messungen nur geringe Stoffmengen erfordert werden, da es in den meisten Fällen nicht möglich ist, sich unbegrenzte Mengen reiner Präparate zu verschaffen.

b) Anwendbarkeit auf Messungen bei verschiedenen Temperaturen innerhalb eines möglichst ausgedehnten Intervalls.

13. Diese Anforderung erheischt eine viel kompliziertere Apparatur als die gebräuchliche, die sich nur für Messungen bei Zimmertemperatur eignet. Es wird die Verwendung eines Thermostaten nötig, woraus sich wiederum die Forderung ergibt, dass die Versuche, sei es durch Registrierung des Diffusionsverlaufs, sei es durch das in Gang bringen und Unterbrechen der Diffusion von aussen her auf mechanischem Wege ausgeführt werden. Grosser Wert ist auch darauf zu legen, dass die Messungen an sehr verdünnten Lösungen angestellt werden, da die erhaltenen Werte nur in diesem Falle „wahre" Diffusionskonstanten darstellen. Es muss somit möglich sein, selbst in grosser Verdünnung die eintretenden Konzentrationsänderungen mit hoher Genauigkeit zu ermitteln.

B. Wahl des Verfahrens.

14. Auf Grund der teilweise bereits im ersten Kapitel mitgeteilten Überlegungen[1]), wählten wir schliesslich das Prinzip, welches v. Wogau[2]) bei seinen Diffusionsversuchen in Quecksilber anwandte (vgl. S. 353).

Ausser dem von v. Wogau benutzten Verfahren kommen nur die optischen Methoden von Wiener und von Thovert in Betracht, sowie einige der B-Methoden, da viele ihrer begrenzten Anwendbarkeit wegen von vornherein ausgeschlossen waren. Aber auch von den genannten sind die meisten ungeeignet für unsere Zwecke, da dieselben bei Messungen bei höherer Temperatur (infolge der damit unter C ange-

[1]) Vgl. S. 350.

[2]) Ann. d. Physik [4] **23**, 345 (1907).

deuteten Schwierigkeiten) unüberwindliche Beschwerden bieten würden. Dies gilt u. a. für die bisher vielfach benutzten Versuchsanordnungen von Scheffer, von Svedberg und von Öholm (B 4., a, b und c), sowie auch für die übrigens sehr anziehenden optischen Methoden. Ausserdem aber lässt sich die Genauigkeit der letzteren nicht über 1–2% steigern, wegen der Vernachlässigungen, welche bei der Berechnung nötig sind. Dabei sehen wir noch ab von den vielfach die Messungen begleitenden Störungen.

Die vielen Vorteile, die das von uns ausgearbeitete Verfahren aufweist, wollen wir hier nicht näher erörtern; dieselben werden sich bei der Beschreibung der Apparate und Messungen von selbst herausstellen.

C. Prinzip des Verfahrens.

15. Wir geben hier zunächst eine kurze Übersicht über das befolgte Arbeitsverfahren und die konstruierten Apparate. Im nächsten Kapitel folgt eine genaue Beschreibung der ganzen Apparatur.

Sechs kreisrunde, flache, in horizontaler Lage aufeinander liegende Glasplatten von genau gleicher und bekannter Höhe sind einzeln um eine gemeinschaftliche, zentrale Achse drehbar. Die untere (Boden-)Platte, sowie die obere (Deck-)Platte werden stets in derselben Lage festgehalten.

Die vier Mittelplatten enthalten jede drei Bohrungen (Diameter etwa 2 cm), welche bei allen Platten in derselben Distanz von der Achse und symmetrisch gegen dieselbe liegen. Diese Bohrungen fallen somit bei geeigneter Lage der Platten zusammen und bilden dann drei zylinderförmige Gefässe, die Diffusionszylinder. Die Durchschnitte der Bohrungen eines selben Diffusionszylinders sind sehr genau die gleichen, so dass die Zylinder vollkommen gerade sind. Die Gesamthöhe der Zylinder ist somit gleich viermal der Höhe der Einzelplatten. Die Zylinder sind an der unteren Seite begrenzt von der Bodenplatte, die Bohrungen nicht enthält; an der oberen Seite werden sie von der Deckplatte (also von flachen Flächen) begrenzt. Infolge des Vorhandenseins von drei Diffusionszylindern bietet der Apparat die Gelegenheit, gleichzeitig drei Diffusionsversuche auszuführen.

16. In jeder der vier oberen Platten befinden sich drei enge Kanäle. Diese liegen gleichfalls vollkommen symmetrisch zur Zentralachse und zwar, in den drei Platten, welche unter der Deckplatte liegen, gerade in der Mitte zwischen den grösseren Diffusionsbohrungen. Sie sind eben so weit von der Achse entfernt, wie die Mittelpunkte der letzteren.

Diese engen Kanäle bezwecken:

1. Den Flüssigkeiten die Gelegenheit zur Ausdehnung (bzw. Zusammenziehung) zu bieten bei Temperaturen, die von der Umgebung abweichen.
2. Dass man beim Entleeren der verschiedenen Bohrungen (mittels einer Pipette) nach der Diffusion diese Räume erreichen kann.

Ausserdem werden die engen Bohrungen der Deckplatte verwendet beim Füllen des Apparates.

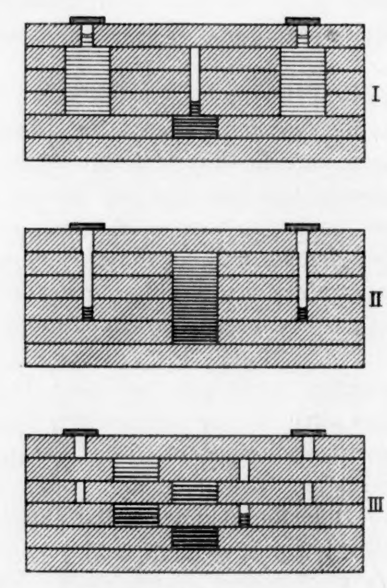


Fig. 1.

17. Die Art und Weise, in der derselbe arbeitet, möge sich ergeben aus folgender kurzer Beschreibung, bei welcher wir uns der in Fig. 1 dargestellten schematischen Wiedergabe der verschiedenen Stadien eines der Diffusionszylinder bedienen wollen vor Anfang der Diffusion (I), während derselben (II), sowie nachdem dieselbe beendet ist (III).

I. Zustand vor Anfang der Diffusion.

Die Bohrung der Platte, welche auf der Bodenplatte liegt, ist (in später zu erörternder Weise) mit der Lösung gefüllt worden (dunkel schraffiert). Die drei darüber liegenden Platten sind so gedreht, dass

ihre engen Bohrungen einen Kanal bilden, dessen Achse durch das Zentrum der mit Lösung gefüllten Bohrung geht. Beim Erwärmen auf höhere Temperaturen nimmt dieser Kanal die überflüssige Lösung auf.

In dieser Lage kommunizieren selbstverständlich auch die Diffusionsbohrungen dieser drei letztgenannten Platten und bilden zylindrische Räume, die jeder für sich 60° entfernt sind von dem mit Lösung gefüllten Zylinder (schwach schraffiert). Die Deckplatte befindet sich mit den engen Bohrungen über dem mit dem Lösungsmittel gefüllten Teile der Diffusionszylinder; die Flüssigkeit, welche sich darin befindet, kann sich somit gleichfalls ausdehnen. Diese engen Öffnungen sind mittels eines Deckgläschens verschlossen. In diesem Zustand wird der Apparat in den Thermostaten eingeführt; sodann wartet man, bis das Ganze die Temperatur des Thermostaten angenommen hat.

II. Zustand während der Diffusion.

Man bringt die Diffusion in Gang durch Drehen (z. B. nach rechts) der drei unter der Deckplatte liegenden Platten, und zwar um einen Winkel von **60°**. Sowohl die Deckplatte wie die beiden unteren Platten belässt man unverändert in derselben Lage. Infolge dieser Drehung ist der Zustand geworden, wie dargestellt in II. Die engen Kanäle fallen zusammen, aber die darin vorhandenen, geringen Mengen der Lösung und des Lösungsmittels befinden sich ziemlich weit von dem Diffusionszylinder entfernt. Der Diffusionsvorgang kann nunmehr ungestört vor sich gehen.

III. Zustand nach der Diffusion.

Man trennt die vier Schichten von einander, indem man zwei Platten um einen Winkel von **30°** zurückdreht, und zwar die dritte und fünfte Platte. Es werden also ausser den stets festliegenden Platten jetzt auch die mittlere der drehbaren (in später zu erörternder Weise) festgehalten.

Offenbar besteht in dieser Lage weder zwischen den Diffusionsschichten noch zwischen diesen und den engen Bohrungen irgendwelche Verbindung.

Die Art und Weise, in der die Diffusionsbohrungen entleert werden, soll später beschrieben werden.

18. Zwecks Erzielung eines vollkommenen Verschlusses der Diffusionszylinder bringt man zwischen die Platten eine äusserst geringe Menge eines geeigneten Schmiermittels.

19. Sämtliche Verschiebungen der Platten werden auf mechanischem Wege erzeugt, während das Diffusiometer sich in einem eigens dazu konstruierten, völlig verschlossenen Thermostaten befindet.

20. Es war dies ein Luftthermostat, der aus einem doppelwandigen Reservoir aus Kupfer bestand, welches einen doppelwandigen Deckel trägt. Sowohl das Reservoir wie der Deckel werden von Wasser durchströmt, das auf konstanter Temperatur gehalten wird. Im inneren Raum des Thermostaten, der also ein Luftbad bildet, war das Diffusiometer aufgestellt.

21. Um Störungen während des Versuches infolge von Vibrationen zu vermeiden, ruhte das Diffusiometer auf einer erschütterungsfrei aufgehängten Steinplatte. Jede Berührung des Apparates mit dem Thermostaten, der auf einem Tische in einem Kellerraume stand, war sorgfältigst vermieden.

22. Das Drehen der Platten am Anfang und Ende eines Diffusionsversuches erzeugt notwendigerweise eine Konvektion in der Flüssigkeit, auch infolge der dabei auftretenden Vibrationen. Diese Störungen liessen sich auf ein Minimum reduzieren, indem man die Drehung äusserst langsam und gleichmässig vornahm mittels eines genau regulierbaren (Gas)-Druckes, der auf einen Stempel wirkte, welcher sich in einem Zylinder hin und her bewegen liess. Die Platten sind in geeigneter Weise mit diesem Stempel verbunden. Ein elektrischer Detektor setzte uns instand, die richtige Wirkung des Apparates zu kontrollieren.

23. Was nun die Analyse der Diffusionsschichten nach dem Versuche betrifft, so ist folgendes zu bemerken: Die einzig brauchbare Methode zur Analyse von Lösungen in sehr verschiedenen Lösungsmitteln ist die optische. Das Refraktometer ist indes nicht genügend genau, falls es sich um sehr verdünnte Lösungen handelt.

Wir haben deshalb das Wasserinterferometer von Zeiss (Rayleigh-Löwe) verwendet. Für Messungen an organischen Flüssigkeiten bedurfte dieses Verfahren indes einer Modifikation[1]).

24. Die Berechnung des Diffusionsversuches geschah unter Verwendung der von Kawalki[2]) vereinfachten Tabellen von Stefan[3]).

---

[1]) Vgl. unsere vorstehende Abhandlung.
[2]) Wied. Ann. **52**, 185 (1894).
[3]) Sitzungsber. Wiener Akad. **79**, (II) 161 (1879).

Drittes Kapitel.

Apparatur.

25. Während im vorangehenden Kapitel die Prinzipien der benutzten Methodik in grossen Zügen geschildert wurde, wollen wir nunmehr in Einzelheiten beschreiben:

A. Die benutzten Apparate.

B. Die Funktionierung des Diffusionsapparates.

C. Die Messung der Höhe der Platten.

D. Die Kontrolle des Durchschnitts der Diffusionszylinder.

A. Die benutzten Apparate.

26. In Fig. 2 ist der Diffusionsapparat perspektivisch dargestellt. Das Diffusiometer, d. h. der Teil des Apparates, in welchem die Diffusion der untersuchten Stoffe stattfindet, ist bei *A* gezeichnet.

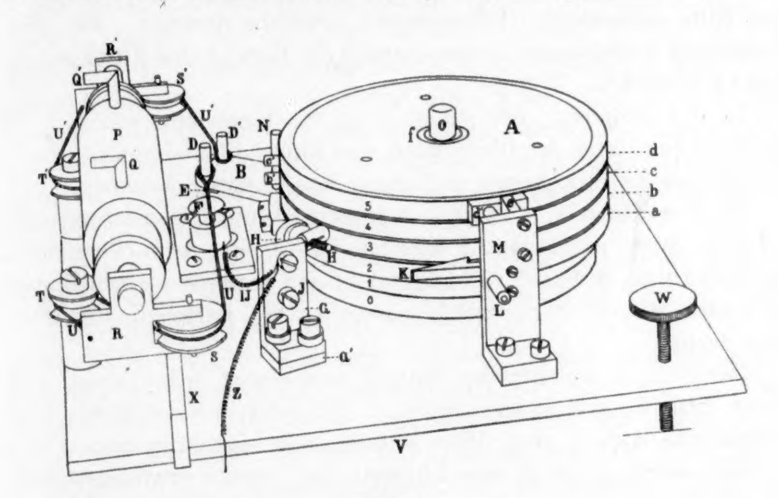


Fig. 2.

Die sechs kreisrunden, aufeinander liegenden flachen Platten, die alle die nämliche Höhe besitzen (Durchschnitt **14 cm**), werden wir stets mittels der Zahlen **0** bis **5** einschliesslich andeuten, wobei **0** sich auf die untenliegende Platte bezieht. Diese Platten sind so sorgfältig aufeinander geschliffen, dass sie auch ohne irgend eine dazwischen befindliche Flüssigkeit aneinander hängen bleiben, wenn man sie unter

Druck mit der Hand übereinander schiebt. Während des Schleifens wurde die Höhe der Platten fortlaufend mittels eines Sphärometers kontrolliert (vgl. S. 379). Die Platten sind drehbar um ihre gemeinschaftliche, zentrale und vertikalgestellte, aus Messing gefertigte zylindrische Achse *O*. Diese passt sehr genau in eine Bohrung der schweren Zinkplatte *V*, auf welche der ganze Apparat montiert ist. Die Achse ist somit unbeweglich in der Zinkplatte (diese besitzt an der Stelle, wo die Achse dieselbe durchsetzt, eine Verstärkung), lässt sich indes bequem aus derselben entfernen. Die genaue Zentrierung der Glasplatten wird erreicht, indem *O* sehr genau durch die Messingringe *f* gleitet, welche in den Platten mittelst eines Kittes (Glycerin-Bleiglätte) befestigt sind. Dieser Kitt wurde auch benutzt zum Festkitten der Messingringe *a*, *b*, *c*, *d*, die die Platten **2**, **3**, **4** und **5** genau umschliessen. Derselbe bewährte sich vorzüglich; auch bei wiederholten starken Temperaturänderungen blieb derselbe unverändert.

Bei höheren Temperaturen werden indes die bei den Versuchen zur Verwendung gelangenden „fetten" Schmiermittel (wie Vaselin) von dem Kitte aufgesaugt. Infolgedessen erweicht derselbe. Um diesem Übelstande vorzubeugen, bedeckte man die Ränder des Kittes mit einer Schicht Schellack.

In die Peripherie der Ringe *f*, in die Innenseite von *a*, *b*, *c*, *d*, sowie in den Rand der Glasplatten sind Einschnitte eingefeilt, die dem Zusammenhang des ganzen in hohem Masse zugute kommen.

27. Die Ringe *a*, *b*, *c* und *d* tragen mehrere Montierungsstücke. Auf *a* (welcher die Platte **2** umschliesst) ist der Arm *B* geschraubt, der zwei kurze, vertikale Stifte *D* und *D'* und ausserdem einen längeren, vertikalen Stift *N* trägt, welcher nahe an die Peripherie der Metallringe grenzt.

Der Ring *b*, welcher die Platte **3** umschliesst, trägt (ausser einem kurzen Stift *b'*) die Stellschraube *H*, während der die Platte **4** umschliessende Ring *c* zwei Stifte *c'* trägt (nur einer von diesen ist gezeichnet worden); diese umschliessen den bereits erwähnten Stift *N* sehr genau.

In derselben Art und Weise sind an den Ring *d* (welcher die Deckplatte umschliesst) zwei Stifte *d'* gelötet (nur einer derselben ist in der Zeichnung sichtbar), welche den vertikal aufgestellten, mit *M* verbundenen Metallstreifen *e* wie eine Gabel umschliessen. *M* ist eine vertikal aufgestellte, schwere Messingplatte (Stuhl), die mit der Grundplatte verschraubt ist. *M* trägt ausser *e*, welcher vertikal auf *M* steht, einen Haken *K*, der um ein in der Zeichnung nicht sichtbares Scharnier

drehbar ist, wobei K mittelst einer Feder, die sich in dem Röhrchen L befindet, stets in der Richtung der Platten gedrückt wird. Die Art und Weise, in der diese Montierungsstücke beim mechanischen Drehen der Platten funktionieren, wird weiter unten erörtert werden (vgl. S. **377**).

28. Die Platten **0** und **1** werden stets in derselben Lage festgehalten von einem (in der Zeichnung nicht dargestellten) in die Zinkplatte V eingeschraubten, vertikalen Stift, der genau in einen Ausschnitt im Rande der beiden Platten **0** und **1** passt.

Die Deckplatte nimmt gleichfalls eine unveränderliche Lage ein; dieselbe wird festgehalten von den Stiften d', die e wie eine Gabel einklemmen.

Wie im vorigen Kapitel bereits angedeutet wurde, befinden sich in jeder der Platten **1**, **2**, **3** und **4** drei zylindrische Bohrungen, die symmetrisch gegen einander liegen, so dass die zwischenliegenden Winkel **120°** umfassen.

Die Distanz zwischen dem Rande dieser Bohrungen und den Ringen f war 2·3 cm; diejenige bis zum äusseren Rande der Glasplatten 1·6 cm (vgl. unsere Abhandlung S. **404**, speziell S. **415**).

Die Bohrungen selbst (Diameter etwa 2 cm) sind sehr sorgfältig zylindrisch eingeschliffen, so dass dieselben, wenn die Platten aufeinander liegen (wie es der Fall ist während der Diffusion) drei Zylinder bilden, die Diffusionszylinder, deren Gesamthöhe somit viermal die Höhe der einzelnen Platten beträgt.

Diese Diffusionszylinder werden unten begrenzt von der als Boden funktionierenden Platte **0**, die Bohrungen nicht besitzt. An der oberen Seite bildet die Deckplatte **5** die Begrenzung.

Die Platten **2**, **3** und **4** haben ausserdem drei enge Bohrungen (4 mm Durchmesser), welche symmetrisch zwischen den Diffusionszylindern liegen. Diese engen Öffnungen liegen auf einer solchen Distanz von der Achse O, dass ihre Zentren mit den Mittelpunkten der Diffusionszylinder zusammenfallen. In der Deckplatte findet man drei derartige Öffnungen, die indes 5 mm Durchmesser haben. Die engen Bohrungen werden wir fortan mit dem Namen „Ausdehnungskanäle“ bezeichnen.

29. Das langsame und sehr gleichmässige Drehen der Platten am Anfang und Ende eines jeden Diffusionsversuches wird folgenderweise erzielt: Die Stange RR' lässt sich unter Verwendung von Kohlensäuredruck durch den Zylinder P fortbewegen. Dieser Zylinder ist mit Öl gefüllt, welches bei Q bzw. Q' nach Belieben zu- und abgeleitet werden

kann. Die Art und Weise, in der sich der Druck des Kohlendioxyd auf das Öl übertragen lässt, findet man auf S. 373 näher erörtert.

An die Enden der Stange *RR'* sind die biegsamen Kupferschnüre *U* und *U'* gelötet. Diese laufen über die Rollen *S* und *T* (bzw. *S'* und *T'*); ihr Ende ist verbunden mit den Stiften *D* und *D'*, welche mit dem Arm *B* der Platte 2 verschraubt sind.

Zweck dieser Doppelrollen, von denen die eine mit der Zylinderstange verlötet, die andere an der Grundplatte befestigt ist, ist den Weg, welchen die Zylinderstange zu durchsetzen hat, zu verkürzen. Es steht nämlich nur ein geringer Raum dafür zur Verfügung.

Die Platten *X* (bzw. *X'*, nicht gezeichnet) stützten die Zylinderstange bei deren Bewegung.

Der elektrische „Detektor"; welcher anzeigt, dass die Platten sich in dem geschlossenen Thermostaten in Bewegung gesetzt haben und der ebenfalls dazu dient, den genauen Zeitpunkt des Anfanges bzw. des Endes der Diffusion festzustellen, ist wie folgt eingerichtet: Der Messingknopf *F*, welcher von einer äusserst schwachen Feder stets aufwärts gedrückt wird, ist (elektrisch) isoliert von den übrigen Teilen des Apparates, auf der Grundplatte angebracht. Dies ist gleichfalls der Fall mit der vertikalen Messingplatte *G*.

F und *G* stehen mit einander in Verbindung mittelst des Drahtes *Y* und ferner mittels des Drahtes *Z*, welcher, isoliert, den Thermostaten durchsetzt, mit dem einen Pol einer Trockenbatterie. Der andere ist mit der Zinkplatte, die den ganzen Apparat trägt, somit auch mit der Montur des Diffusiometers verbunden. In diese Kette ist ein Stromschlüssel sowie ein elektrisches Läutwerk eingeschaltet. Der Arm *B* trägt an der unteren Seite einen keilförmigen Messingansatz, dessen scharfes Ende *E* in der Zeichnung sichtbar ist. Das Läutwerk ertönt, sobald der keilförmige Messingansatz *F* berührt und gleichfalls, sobald *B* einen Stift berührt, welcher mittels der Schraube *J* in der Platte *G* befestigt ist. Diese Schraube ist so eingestellt, dass in diesem Momente die Diffusionsbohrungen genau einen regelmässigen geraden Zylinder bilden. Das Ende des genannten Stiftes ist, zur Erzielung eines besseren Kontakts, mit einer Platinplatte bedeckt. Das gleiche ist der Fall mit der Seite des Armes *B* an der Stelle, wo dieser gegen den Stift stösst.

30. Der ganze Apparat lässt sich nivellieren mittels zweier Stellschrauben *W* (nur eine ist gezeichnet), die sich in der Grundplatte *V* befinden.

31. Der Luftthermostat, in dem sich der Diffusionsapparat während der Versuche befand, war in einem Kellerraum aufgestellt. Dieser Thermostat bestand aus einem doppelwandigen, zylindrischen Kupfergefäss (Dimensionen 65 × 30 cm, Distanz zwischen der Innen- und Aussenwand 5 cm), das in Fig. 3 bei P im Durchschnitt dargestellt ist. Der hohle Boden bildet mit den Seitenwänden einen für sich geschlossenen

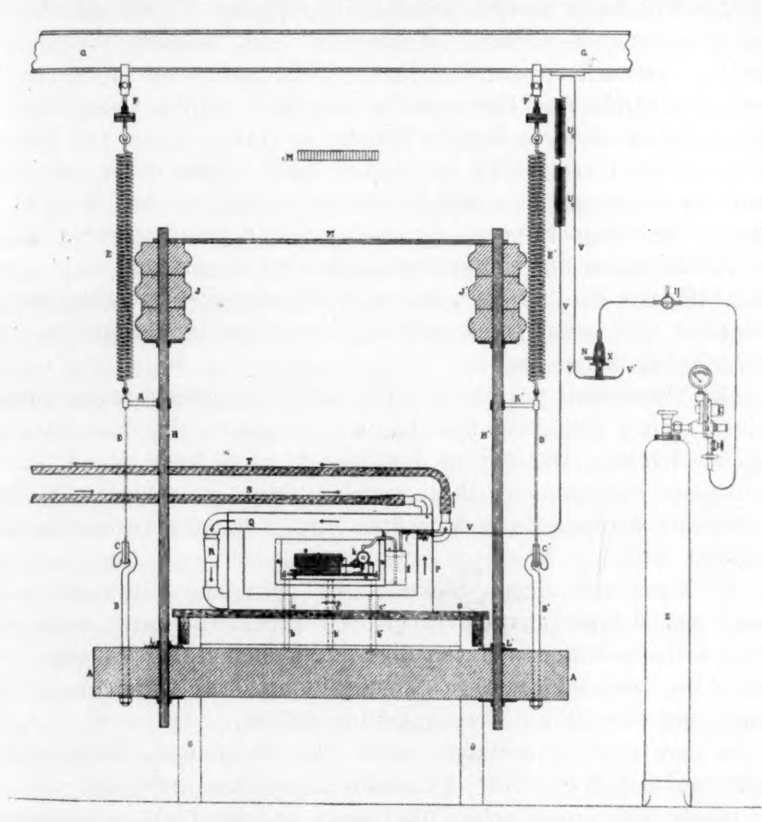


Fig. 3.

Raum. Der Deckel Q, der gleichfalls hohl ist, lässt sich in horizontaler Richtung abschieben, wobei derselbe sich um das konische hohle Scharnier R dreht. Beim Öffnen des Thermostaten schiebt man diesen Deckel über eine horizontale Holzplatte. Damit wird vermieden, dass das volle Gewicht des mit Wasser gefüllten Deckels auf dem Scharnier R ruht. Die Konusse des Scharniers werden mittels einer Eisenklemme stets stark aneinander gedrückt zur Vermeidung eines Leckes. Das

durch den Thermostaten gepumpte Wasser wird durch den dicken Gummischlauch *S* zugeführt, strömt sodann durch den Deckel, passiert den hohlen Konus *R* und wird schliesslich bei *W* durch den Schlauch *T* wieder zurückgepumpt.

In dieser Weise ist es möglich, den Deckel auf- bzw. fortzuschieben, ohne den Wasserstrom zu unterbrechen, was die Temperatur des Wassermantels ändern würde. Die Öffnung *W*, wo das Wasser den Thermostaten verlässt, ist ziemlich hoch angebracht, mit dem Zwecke, eventuell mitgerissene Luft, welche sich sonst im oberen Teil der Seitenwände des Thermostaten sammeln würde, Gelegenheit zu bieten, mit dem fortgeführten Wasser zu entweichen. Die Wasserzuleitung findet absichtlich am Deckel statt: infolge der während des Strömens unvermeidlich stattfindenden Abkühlung des Wassers ist nunmehr die Temperatur an der oberen Seite der Luftmasse im Wasser des Thermostaten um ein geringes höher als unten, und nicht umgekehrt. Hiermit ist eine der grössten Schwierigkeiten gehoben, die gewöhnliche Thermostaten (mit örtlicher Erwärmung an der unteren Seite) Diffusionsmessungen bieten.

Der Thermostat ist mittelst einer dicken Filzschicht gegen Wärmeverluste durch Strahlung und Leitung geschützt. In dem Deckel *Q* befindet sich eine Öffnung (in der Figur nicht sichtbar), durch welche ein genaues Thermometer in den inneren Raum gesteckt werden kann, so dass die Temperatur sich während der Versuche fortlaufend kontrollieren lässt.

32. Eine von einem Elektromotor getriebene Rotationspumpe pumpt das Wasser aus einem grossen Hilfsthermostaten nach dem Diffusionsthermostaten und von dort aus in den Hilfsthermostaten zurück. Die Verbindungsrohre (Kompositionsrohre) waren mit Sägespänen und Flanell von der Umgebung isoliert.

In dem Hilfsthermostaten wurde das zirkulierende Wasser sofort wieder auf die gewünschte, konstante Temperatur gebracht.

Dieser Thermostat sowie die Pumpe und der Elektromotor waren in einem Raum, der an den verwendeten Kellerraum grenzte, aufgestellt.

33. Den Diffusionsthermostaten setzten wir auf einen Holztisch *O* (Fig. 3), der über die Steinplatte *A* und völlig frei von derselben auf den Fussboden des Kellerraumes gestellt wurde.

Der Diffusionsapparat *e* befindet sich in einem doppelwandigen Kasten *aa* aus Kupfer; dieser ruht auf drei Holzfüssen *b*, *b'*, *b''*, welche drei zylindrische enge Öffnungen *c*, *c'*, *c''* durchsetzen, die sich in dem Boden des Thermostaten sowie in der Tischplatte befinden. Vor jedem

Versuch wurde festgestellt, dass diese Füsse weder den Thermostaten noch die Tischplatte berührten. Wir wählten Füsse aus Holz zur Vermeidung störender Wärmeleitung. Es hatte sich nämlich bei den Vorversuchen herausgestellt, dass Metallfüsse nicht nur zu unliebsamen Temperaturschwankungen Anlass geben, sondern auch, dass der Apparat nur sehr langsam die Temperatur des Thermostaten annahm. Der innere Kasten ruht also auf der Steinplatte A; während der Versuche ist derselbe mit einer Äternitplatte bedeckt, welche eine Öffnung hat, durch welche das Thermometer gesteckt wird.

34. Die Gasbombe Z, welche uns das Kohlendioxyd lieferte, welches den Druck auf die Stange des Stempels ausübt, war mit einem Reduzierventil mit Manometer versehen. Der angewandte Druck war $1^1/_2$ Atm. Das Gas wurde durch ein kupfernes Kapillarrohr zu dem Hahne X geleitet. Dieser ist derart eingerichtet, dass man nach Belieben die Bombe mit den Rohren V bzw. V' in Verbindung setzen kann, die jede für sich mit einem der Räume zu beiden Seiten des Stempels kommunizieren. Ist die Verbindung zwischen V und der Bombe hergestellt, so kommuniziert V' mit der Aussenluft mittels des Rohres N und umgekehrt. Mittels des Dreïweghahnes Y ist es möglich, den Druck aus der Kapillare V (bzw. V') und dem Rohre, das die Bombe mit X verbindet, abzulassen. Die Kapillaren V und V' sind an den Balken G im Kellergewölbe befestigt; zwischen dieser Stelle und dem Ende, wo die Kapillaren mit dem Diffusionsapparate in Verbindung stehen, sind beide zweimal zu Spiralen U_1 und U_2 (bzw. U'_1 und U'_2, in der Figur nicht gezeichnet) aufgerollt. Dies hat den Zweck, Übertragung von Erschütterungen des Gebäudes auf den Diffusionsapparat zu vermeiden.

Die Spiralen U_1 und U_2 sind in entgegengesetzter Richtung aufgerollt. Hierdurch wird der Torsion der Spiralen bei eintretendem Drucke vorgebeugt.

Die Kapillaren durchsetzen die Wand des Thermostaten durch eine enge Öffnung W, berühren indes die Wand nicht. Zur Vermeidung einer Wärmeleitung durch die Kapillaren, ist in jede derselben ein kurzer, kapillar durchbohrter Hartgummizylinder f eingeschaltet.

Die Kohlensäure drückt auf das Öl, welches sich in dem Zylinder P befindet, mittels zweier, vertikal gestellter Kupferzylinder G. Diese sind an der Wand des Kastens aa befestigt und teilweise mit Öl gefüllt. Sie stehen beide mit einem der beiden Zylinderräume von aa (zu beiden Seiten des Stempels) in Verbindung mittels der Rohre h (bzw. h'). Bringt man das Öl in dem einen oder dem anderen Behälter

unter Druck, so lässt sich nach Belieben der Stempel vor- bzw. rückwärts verschieben.

35. Eine erschütterungsfreie Aufstellung des ganzen Apparates wurde folgenderweise erzielt: Die schwere Steinplatte *AA* ist etwa in derselben Art und Weise aufgehängt, wie es von Julius[1]) für das erschütterungsfreie Aufhängen von Galvanometern angegeben wurde. Die Platte hängt an vier Stahlfedern *E* und *E'*. Dieselben sind mittels der Stellschrauben *F* und *F'*, die es ermöglichen, die Steinplatte in horizontale Lage zu bringen, an den im Kellergewölbe eingemauerten Balken *GG* befestigt. Die Stärke der Federn *E* und *E'* sowie der Durchnitt der Windungen derselben ist derart gewählt, dass bei gegebener Belastung die Dehnung einen für die elastische Wirkung günstigen Wert besitzt. Die Dimensionen der Spiralfedern waren: Länge 55 cm; Stärke 0·7 cm; Diameter der Windungen 5 cm; Dehnung etwa 15 cm.

D und *D'* sind Stahldrähte, welche sich bei *C* und *C'* in eine Schlinge fortsetzen, die die Haken *B* und *B'* tragen, welche in die Steinplatte eingeschraubt sind.

In den Schlingen liegen Metallstücke, welche an der Innenseite eine Spitze besitzen, die in Aushöhlungen der Haken *B* passen. In dieser Weise wird die Berührungsfläche zwischen den Haken und den Ösen auf ein geringes reduziert.

Das Vibrationsminimum eines derartig aufgehängten Systems liegt in dessen Schwerpunkt. Es handelt sich somit darum, diesen Punkt in das Zentrum des Diffusiometers zu verlegen[2]). Zu diesem Zwecke sind auf der Steinplatte die beiden Eisenstäbe *H* und *H'* angebracht, die mittels der Flanschen *L* und *L'* an ihrer Stelle gehalten werden. Am oberen Ende tragen dieselben schwere Eisengewichte *J* und *J'*; die Höhe der Gewichte oberhalb der Steinplatte lässt sich durch Drehung der Stäbe *H* und *H'* regulieren. Auf dieselben ist zu diesem Zwecke ein Schraubgewinde aufgeschnitten. Man erteilt dem ganzen eine grössere Stabilität, indem man *H* und *H'* mittels der Stange *M* verbindet. Ausserdem ist eine Verbindung zwischen *H* (bzw. *H'*) mit dem unteren Ende der Stahlfedern *E* (bzw. *E'*) hergestellt mittels der Arme *K* (bzw. *K'*). Die Dimensionen der Steinplatte waren: $150 \times 60 \times 15$ cm, das Gewicht betrug etwa 380 kg. Das Gesamtgewicht der Stangen *H* *H'*, der Eisenblöcke *J* und *J'* und des inneren Kastens *aa* betrug

[1]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde **16**, 267 (1896).

[2]) Auch die Aufhängepunkte müssen in einer Ebene mit dem Schwerpunkt liegen. Dies wurde bei der Wahl der Länge der Stäbe *B* in Rechnung gezogen.

176 kg, so dass das Gesamtgewicht des ganzen Apparates etwa 560 kg war.

36. Wir überzeugten uns von dem vorzüglichen Funktionieren des Apparates, indem wir einen Quecksilberspiegel (Quecksilber in einer grösseren Kristallisierschale) in demselben aufstellten und die Oberfläche in 3 m Distanz mit einem Fernrohr beobachteten. Die Oberfläche befand sich in Ruhe; verbindet man den Apparat mit dem Fussboden des Kellerraumes, so tritt alsbald ein deutliches Vibrieren der Oberfläche ein.

Der Apparat wurde in der Werkstätte des van 't Hoff-Laboratoriums unter Leitung des Chefmechaniker Herrn J. W. de Groot, gebaut, dem wir auch an dieser Stelle unseren Dank für seine grosse Hingebung bringen.

B. Das Funktionieren des Diffusionsapparates.

37. Unsere Fig. 4 stellt die sechs Glasplatten des Diffusiometers nebeneinander vor, und zwar in der Reihenfolge, in der dieselben in

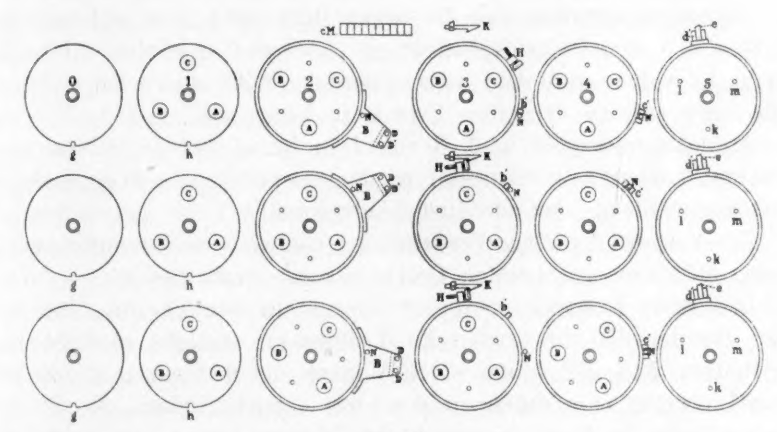


Fig. 4.

dem Apparate aufeinander liegen. Mittels dieser Figur lassen sich die einanderfolgenden Verschiebungen der verschiedenen Diffusionsschichten bequem überblicken.

Der gegenseitige Stand der Diffusionsbohrungen ist in drei verschiedenen Stadien des Versuches dargestellt:

Vor dem Anfang der Diffusion (erste Reihe), während der Diffusion (zweite Reihe) und nach derselben (dritte Reihe).

In der Bodenplatte **0** und in der Platte **1** sind die Einschnitte *g* und *h* sichtbar.

Diese beiden Platten werden dauernd in der nämlichen Lage festgehalten mittels eines in diesen Einschnitten gleitenden Stiftes (vgl. S. 369). Die Platten **2**, **3** und **4** sind so gegeneinander gestellt, dass die korrespondierenden Diffusionsbohrungen *A*, *B* und *C* übereinander liegen und somit drei Zylinder bilden, welche die Gesamthöhe von drei Platten haben. Diese Zylinder korrespondieren aber nicht mit den Bohrungen der Platte **1**, liegen jedoch gerade in der Mitte zwischen denselben. Die Bohrungen der Platte **1** enthalten die Lösung, die in **2**, **3** und **4** sind mit dem Diffusionsmedium gefüllt. Aus der Figur ergibt sich, dass die engen Kanäle in den Platten **2**, **3** und **4** mit den Bohrungen in **1** zusammenfallen. Jene engen Bohrungen bilden somit die drei „Ausdehnungskanäle", welche zu dem auf S. 364 beschriebenen Zwecke dienen. Handelt es sich um Versuche unterhalb Zimmertemperatur, so füllt man diese Kanäle im voraus mit einer geringen Menge der Lösung, damit sich beim Zusammenziehen der Flüssigkeit die Bohrungen *A*, *B* und *C* in der Platte **1** damit füllen können.

Ferner entsprechen nun die engen Bohrungen *l*, *m* und *k* in der Deckplatte **5** den Diffusionsbohrungen *A*, *B* und *C* in den Platten **2**, **3** und **4**, welche mit dem Lösungsmittel gefüllt sind. Diese engen Bohrungen erfüllen denselben Zweck in bezug auf *A*, *B* und *C* wie die Ausdehnungskanäle in **2**, **3** und **4** in bezug auf die Lösung der unteren Platte. Ihr Durchmesser ist dementsprechend um ein geringes grösser gewählt als der der Ausdehnungskanäle.

Zur Vermeidung einer Verdampfung sind *l*, *m* und *k* mittels eines an den Rändern eingefetteten Deckgläschens verschlossen.

In diesem Zustande wird der Apparat in den Thermostaten gesetzt. Hat derselbe die erwünschte Temperatur erreicht, so dreht man die Platten **2**, **3** und **4** um einen Winkel von 60° gegen die Zeiger eines Uhrwerks, bis dieselben die Lage erreicht haben, die in der zweiten Reihe der Figur dargestellt ist. Während dieser Drehung wird die Deckplatte von der in die Gabel *d'* passenden Platte *e* (vgl. auch Fig. 2) festgehalten. Es kommunizieren nunmehr sämtliche Bohrungen miteinander; sie bilden drei Diffusionszylinder, deren Höhe gleich der Gesamthöhe von vier Platten ist.

Die Ausdehnungskanäle, die eine geringe Menge Lösung enthalten, sowie die engen Bohrungen *k*, *l* und *m* in der Deckplatte, in welchen ein wenig reines Lösungsmittel zurückgeblieben ist, liegen um 60° von den Diffusionszylindern entfernt.

Während des Diffusionsvorganges schliesst somit die Deckplatte 5 die Diffusionszylinder mit einer flachen Grenzfläche ab, so dass die Flüssigkeit an allen Seiten von festen Wänden begrenzt wird. Eine freie Flüssigkeitsfläche wird also vermieden.

Nachdem die Diffusion genügend lang vor sich gegangen ist, müssen die vier Schichten vollkommen voneinander getrennt werden. Zu diesem Zwecke werden nunmehr die Platten 2 und 4 zurückgedreht, und zwar um einen Winkel von 30°, während die Platte 3, sowie 1 und 5 in derselben Lage bleiben.

Jetzt ist der Zustand der in der dritten Reihe der Fig. 4 dargestellte geworden. Betrachtet man denselben näher, so ergibt sich, dass nunmehr nirgends Verbindung besteht zwischen den vier Schichten der Zylinder A, B und C, und dass auch nirgends Kontakt existiert, weder mit den Ausdehnungskanälen in 2, 3 und 4, noch mit den engen Bohrungen l, m und k in der Deckplatte.

38. Zwecks mechanischer Ausführung der oben erwähnten Drehungen, welche in dem völlig geschlossenen Thermostaten vor sich gehen, sind die auf S. 368 beschriebenen Montierungsstücke angebracht (vgl. auch Fig. 2 und 3). Die Platten werden gedreht mittels der an dem Arme B (welcher an der Platte 2 befestigt ist) bei D und D' angebrachten Schnüre U und U'. Beim Ingangsetzen des Apparates am Anfang der Diffusion bringt man Druck auf den Stempel durch das Rohr Q', während Q mit der Luft in Verbindung ist (durch Zwischenkunft des auf S. 373 beschriebenen Ölzylinders g und des Regulierhahnes X). Der Arm B wird hierbei von U gezogen aus dem in Fig. 2 gezeichneten Anfangszustand in der Richtung des Knopfes F. Die Platten 3 und 4 werden dann mitgenommen, indem der vertikale Stift N die herausragenden Stifte b' und c' vor sich her drückt. Sobald sich die Platten um einen Winkel von 60° gedreht haben (die Diffusionsbohrungen befinden sich dann übereinander), berührt B den Stift J in der Metallplatte G. Die Bewegung hört dann auf. In diesem Augenblicke legt sich der Haken K, welcher von der Stellschraube H zurückgedrückt war, hinter den Knopf der Schraube H. Vor dem Versuch ist H so justiert worden, dass in diesem Momente die Bohrungen möglichst genau einen geraden Zylinder bilden (die Trennungsflächen der Zylinder also möglichst wenig zu fühlen sind). Dies lässt sich in sehr befriedigender Weise erreichen infolge der grossen Genauigkeit, mit der die Bohrungen geschliffen waren, wobei auf das Scharfhalten der Ränder mit grösster Sorgfalt geachtet worden war. Das Unterbrechen des Diffusionsvorganges wird erreicht, indem man

bei Q (Fig. 2) Druck auf den Stempel bringt. Der Arm B zieht sich dann zurück mittels der Schnur U' und nimmt mittels der Stange N und der Gabel C' die Platte **4** mit. Die Platte **3** wird jetzt von dem Haken K (Fig. 2 und 4) festgehalten. Der Knopf F, von welchem der Arm B nach einiger Zeit gehemmt wird, ist so angebracht worden, dass die Platten in diesem Momente sich genau um 30° gedreht haben (vollständige Trennung der Schichten).

39. Das Läutwerk ertönt dreimal:

1. Kurz nach dem Ingangbringen des Apparates, sobald der Keil E mit dem Knopfe F in Berührung kommt; sobald G an F vorbeigegangen und F wieder zurückgefedert ist, hört das Läuten auf.
2. Sobald der Arm B von dem Stifte J gehemmt wird.
3. Beim Zurückdrehen der Platten, sobald der Arm B von dem zurückgefederten Knopfe F gehemmt wird.

Der unter 2. bzw. 3. genannte Zeitpunkt wird als Beginn- bzw. Endpunkt der Diffusionszeit notiert.

C. Die Messung der Höhe der Platten.

40. Bei der Wahl der Höhe der Diffusionsschichten (welche der Höhe der Glasplatten entspricht) ist man praktisch an bestimmte Grenzen gebunden. Wählt man diese Höhe zu gross, so wird die Diffusionszeit, welche zur Erzielung einer brauchbaren Konzentrationsverteilung erfordert wird, zu gross, während eine zu geringe Höhe die Genauigkeit der Messungen herabsetzt. Es wird dann nämlich das Volumen der Diffusionsschichten zu gering und dies hat zur Folge, dass die Vermischung beim Trennen der Schichten eine relativ grössere Abweichung der Konzentration hervorruft.

Wir haben die Höhe etwa 1 cm gewählt. Die Diffusionszeit für Stoffe, deren Diffusionskoeffizient etwa $1 \cdot 10^{-5}$ cm/sek beträgt (ein Wert, der häufig vorkommt), beträgt dann 50 Stunden, falls man eine derartige Konzentrationsverteilung zu erreichen wünscht, dass der achte Teil der vorhandenen Gesamtmenge des Diffundens nach der Diffusion in der oberen Schicht zugegen ist.

41. Aus der Tatsache, dass die Höhe der Diffusionsschichten in der Gleichung für den Diffusionskoeffizienten in dem Bruche $\frac{h^2}{Dt}$ vorkommt, ergibt sich, dass ein bestimmter, prozentualer Fehler in der Messung von h den doppelten Fehler in D hervorbringt. Es ist somit

notwendig, h sehr genau zu messen. Dies geschah mittels eines Sphärometers in der gebräuchlichen Form[1]).

Der Kreis des Kopfes des Instrumentes war in 500 Teile geteilt. Die Ganghöhe der Schraube betrug etwa 0·4 mm. Ein Skalenteil entspricht somit etwa 0·8 μ. Es ergab sich bei nachfolgenden Messungen an denselben Stellen einer bestimmten Glasplatte (wobei stets der Punkt ermittelt wurde, an welchem die Füsse des Sphärometers gerade zu gleiten anfingen), dass die Einstellungen niemals mehr als 2—3 Skalenteile differierten, so dass bei der Bestimmung des Mittels aus acht Einstellungen die Genauigkeit sich auf einen Skalenteil schätzen lässt.

Zunächst war es aber erforderlich, die Homogenität der Schraube zu untersuchen und den absoluten Wert der Ganghöhe zu ermitteln. Zu diesem Zwecke entfernte man die Schraube aus dem Apparate und stellte einen Abdruck des Gewindes auf einem Stück glatten Papier her. Sodann wurde die Distanz zwischen zwei derartigen, scharfen Linien an verschiedenen Orten der Schraube mittels eines Zeissschen Kompensators gemessen. Eine Drehung der Trommel der Mikrometerschraube desselben entsprach einer Verschiebung um 0·1 mm. Die Trommel war in 100 Teile geteilt, so dass 1 μ sich noch ermitteln liess.

Das Ergebnis einiger Messungen ist in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Schraube des Sphärometers war sehr homogen; die mittlere Ganghöhe betrug 0·3981 mm (Temperatur 18°).

Tabelle 1.

Gemessen zwischen den Windungen	Mittlere Ganghöhe in mm
0 und 50	0·3982
50 „ 100	0·3981
25 „ 89	0·3981
0 „ 95	0·3981

42. Das Ausmessen der Platten wurde derart vorgenommen, dass die zu messende Platte auf derjenigen lag, die auch im Diffusiometer unter der erstgenannten sich befand. An drei verschiedenen Stellen der Peripherie einer jeden Bohrung wurden 8—10 Messungen ausgeführt. Die in Tabelle 2 aufgeführten Werte (in cm ausgedrückt) sind die Mittelwerte sämtlicher 24—30 Messungen, welche in der Nähe einer jeden Bohrung ausgeführt wurden.

[1]) Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik, S. 16, Leipzig 1914.

43. Um festzustellen, ob die Gegenwart eines Schmiermittels zwischen den Platten die Höhe der Diffusionsschichten beeinflusst, wurden in derselben Weise eine grössere Anzahl Messungen ausgeführt, nachdem man eine sehr geringe Menge Vaselin zwischen die Platten gebracht hatte, genau wie es bei den eigentlichen Diffusionsmessungen geschah. Es wurde darauf geachtet, dass die Stellen, wo das Sphärometer die Platten berührte, völlig frei von Vaselin war. Während der Messung belasteten wir die zu untersuchende Platte mit einem Gewicht, das dem der Platten, welche bei den Versuchen die betreffende Platte drückten, gleich war.

Tabelle 2 enthält auch die Ergebnisse dieser Messungen, ausgedrückt in cm (Temperatur 15—20°). Es zeigt sich, dass die geringe Menge Schmiermittel, welche offenbar ausschliesslich die feinen Aushöhlungen der mattgeschliffenen Platten ausfüllt, einen Einfluss auf die wirksame Höhe der Diffusionsschichten nicht ausübt.

Tabelle 2.

Platte	Ohne Schmiermittel Bohrung			Mit Schmiermittel Bohrung		
	A	B	C	A	B	C
4	0·9727	0·9726	0·9734	0·9730	0·9726	0·9733
3	0·9743	0·9741	0·9738	0·9742	0·9742	0·9737
2	0·9740	0·9741	0·9741	0·9738	0·9742	0·9746
1	0·9739	0·9739	0·9740	0·9744	0·9744	0·9745
Mittel		**0·9737**			**0·9739**	

D. Die Kontrolle des Durchschnitts der Diffusionszylinder.

44. Die zunächst auf der Drehbank ausgebohrten Öffnungen wurden mit der Hand weiter geschliffen. Den Durchschnitt kontrollierte man fortdauernd durch Ermittlung des mittleren Diameters. Das Polieren wurde fortgesetzt, bis sämtliche vier Bohrungen eines nämlichen Diffusionszylinders denselben mittleren Durchschnitt aufwiesen.

Diese Kontrolle nahmen wir vor durch Auswägen mit Quecksilber. Zu diesem Zweck legt man die Platte, die die auszumessende Bohrung enthält, sowie die darauf- und die darunterliegende Platte in der normalen Reihenfolge aufeinander und zentriert die Platten mittels der Metallachse O in Fig. 2 (S. 367), so dass die untenliegende Platte den Boden der zu messenden Bohrung bildet. Die obere Platte dreht man nunmehr so, dass deren Bohrungen mit denjenigen der mittleren zu-

sammenfallen. Nachdem die zu untersuchende Bohrung mit Quecksilber gefüllt, und die Temperatur desselben ermittelt ist, dreht man die obere Platte unter geringem Druck (man setzt ein Kilogrammgewicht auf!) um die Achse. Infolgedessen wird ein Quecksilberzylinder, der dem Inhalt der zu untersuchenden Bohrung entspricht, abgeschnitten. Man entfernt die Achse *O* und schiebt die obere Platte ein wenig zur Seite, sammelt das Quecksilber in einem Wägefläschchen und ermittelt das Gewicht des Metalles. Da die Höhe des betreffenden Zylinders genau bekannt ist, ergibt sich die mittlere Oberfläche des Zylinders aus bekannten Daten.

An jeder Bohrung wurden fünf Messungen ausgeführt, deren Mittel zur Rechnung verwandt wurde. Folgende Zahlenwerte geben ein Bild von der Reproduzierbarkeit der Bestimmungen:

Bohrung 1 A. Gewicht des Quecksilbers in Gramm.

(Temperatur 18·2°). 42·444; 42·437; 42·443; 42·440; 42·441.

Die in Tabelle 3 zusammengefassten Messungen ergeben, dass die grösste Abweichung bei ein und demselben Diffusionszylinder 0·1 % beträgt.

Tabelle 3.

Platte	Mittlere Oberfläche in qcm Bohrung		
	A	*B*	*C*
4	3·2199	3·2179	3·2220
3	3·2220	3·2180	3·2209
2	3·2219	3·2194	3·2226
1	3·2219	3·2212	3·2234

Viertes Kapitel.

Untersuchung der Methode.

45. Die Diffusionsmessungen, von welchen in diesem Kapitel die Rede sein wird, verfolgten den Zweck, festzustellen, welche Reproduzierbarkeit sich mittels der beschriebenen Methode erreichen lässt. Wir bestimmten die Diffusionsgeschwindigkeit von Kaliumchlorid aus einer 0·1 norm. Lösung in Wasser bei 20.00°.

Der Beschreibung und Berechnung dieser Messungen (unter A, B, C, D, E) wird eine Besprechung der Fehlerquellen folgen (F). Schliesslich werden wir einige aus den Ergebnissen abgeleitete Folgerungen näher erörtern (G).

A. Die benutzten Materialien.

46. Das verwendete KCl war von Kahlbaum geliefert worden. Wir reinigten es nochmals durch Einleiten von in reiner, konzentrierter Salzsäure gewaschenem HCl (aus reinem $NaCl$ und reiner, konzentrierter Schwefelsäure dargestellt) in seine gesättigte Lösung. Das scharf abgesaugte Kristallisat wurde mit Wasser von 0°, sodann mit Alkohol behandelt, nochmals abgesaugt und getrocknet. Vor dem Gebrauch erhitzte man die zur Verwendung kommende Menge im Platintiegel und liess dieselbe im Exsikkator über Schwefelsäure abkühlen.

Bei sämtlichen Messungen wurde dasselbe „Leitfähigkeits"-Wasser verwendet. Es war mittels eines silbernen Kühlers kondensiert worden. Der Vorrat wurde in einer ausgedämpften Jenaflasche aufgehoben. Der Kork derselben war mit Stanniol umwickelt. Auch die Messkolben, in denen die Lösungen dargestellt bzw. aufgehoben wurden, waren zuvor ausgedämpft und trockengeblasen[1]).

Die benutzten Lösungen wurden durch Einwägen der theoretisch benötigten Menge KCl hergestellt[2]), wobei stets derselbe (für 15° geeichte) 1 Literkolben zur Verwendung kam. Das Wasser wurde stets auf 15° gebracht.

Die Wägungen wurden auf einer Bungeschen Wage (mit Spiegelablesung) ausgeführt, mit einer Genauigkeit bis 0·1 mg. Die Gewichte waren geeicht nach dem Kohlrauschschen Verfahren[3]). Die äusserst geringen Korrektionen wurden stets in Rechnung gezogen. Die Lösungen wurden in Messkolben mit sorgfältigst eingeschliffenen Stöpseln aufbewahrt.

47. Als Schmiermittel zwischen den Platten benutzten wir reines, farbloses, bei 20° ziemlich dünnflüssiges Vaselin (Chesebrough). Zunächst hatten wir für diesen Zweck Paraffinöl gewählt. Es stellte sich indes bei den Vorversuchen heraus, dass, während die Anfangskonzentration in der unteren Schicht 0·1000 norm. betrug, so dass man auch als Summe der Konzentrationen der vier Schichten nach der Diffusion diesen Betrag zurückfinden muss, diese Summe scheinbar stets diesen Wert überschritt. Man fand dafür 0·101 und selbst mehr. Die Ursache dieser Abweichung lässt sich schwerlich erklären durch eine fehlerhafte Bestimmung des Volumens der unteren Diffusions-

[1]) Vgl. für diese und alle weiteren Fürsorgen das auf S. 383 unter C. mitgeteilte.

[2]) Sämtliche Wägungen wurden auf Vakuum reduziert; die verwendeten Atomgewichte waren: $K = 39{\cdot}10$; $Cl = 35{\cdot}46$.

[3]) Lehrbuch der prakt. Physik, S. 62, Leipzig 1914.

schicht[1]) oder durch Analysenfehler. Es stellte sich dann auch heraus, dass das Paraffinöl an das Wasser während des Diffusionsversuches einen darin löslichen Stoff abgab, der die Refraktion erhöht. Der hierdurch hervorgerufene Effekt im Interferometer wurde bei speziell dazu ausgeführten Bestimmungen, wobei reines Wasser im Diffusiometer zur Verwendung kam, tatsächlich ungefähr gleich dem oben genannten gefunden[2]).

Bei den definitiven Messungen überzeugten wir uns auf interferometrischem Wege davon, dass der Brechungsindex des Wassers von dem benutzten Vaselin (selbst nach dreistündigem Schütteln auf der Schüttelmaschine) nicht merklich erhöht wurde.

B. Temperaturregulierung und Messung.

48. Der Hilfsthermostat[3]) wurde auf der gewünschten Temperatur gehalten mittels eines grösseren Toluolregulators (Inhalt 300 ccm) mit Mikrobrenner, während gleichzeitig Kühlung mittels einer von Leitungswasser durchströmten Metallspirale stattfand. Die Geschwindigkeit des Wassers liess sich sehr genau mittels eines Präzisionshahnes regulieren. Die Temperaturschwankungen in dem Diffusionsthermostaten betrugen während der Diffusion nur wenige Hundertstel Grade. Das zirkulierende Wasser wurde mit ziemlich grosser Geschwindigkeit durch diesen Thermostaten gepumpt (vgl. S. 372). Das verwendete Thermometer war in Hundertstel Grade geteilt und verglichen mit einem Normalthermometer (Phys. Techn. Reichsanstalt), unter Heranziehung der erforderlichen Korrektionen.

C. Gang eines Versuches.

49. Bei der folgenden Beschreibung des Ganges eines Diffusionsversuches ist zu beachten, dass sämtliche Manipulationen mit der peinlichsten Sorgfalt auszuführen sind. Ganz speziell sind die folgenden Punkte zu beachten:

1. Jede Verunreinigung durch in Wasser lösliche Stoffe ist zu vermeiden, wegen des relativ bedeutenden Fehlers, der hier-

[1]) Zwar ist das Volumen der unteren Diffusionsschicht in allen drei Zylindern um ein geringes grösser als der Mittelwert der vier Schichten (vgl. Tabelle 2, S. 380; Tabelle 3, S. 381); diese Abweichung ist indes geringer als 0·1%.

[2]) Bemerkt sei, dass die scheinbare Vergrösserung der Refraktion in den einzelnen Schichten nur eine geringe ist; der Effekt wird aber vervierfacht, da man die vier Konzentrationen addiert.

[3]) Vgl. S. 372, § 32.

durch die Analyse der sehr verdünnten Lösungen affizieren würde. Sämtliche Apparate, mit welchen die Lösungen vor, während oder nach der Diffusion in Berührung kommen, wurden mit destilliertem Wasser gewaschen und sorgfältig getrocknet. Beim Reinigen des Diffusiometers sowie der Interferometerküvetten kam ausschliesslich reinste Baumwolle zur Anwendung, wobei stets vermieden wurde, diese Baumwolle, die Platten des Apparates usw. mit der Hand zu berühren. Beim Einreiben der Platten mit Vaselin wurde die gleiche Vorsicht beachtet.

2. In den Diffusionsbohrungen (bzw. den Ausdehnungskanälen) darf nirgends Vaselin zurückbleiben.
3. Die Menge Vaselin zwischen den Platten soll eine möglichst geringe sein, indes genügend, um zu erreichen, dass sich die Platten bequem übereinander drehen lassen. Infolge dieser Vorsichtsmassregeln nimmt das Vorbereiten des Apparates jedesmal etwa drei Stunden in Anspruch.

50. Man reinigt die Oberfläche der Platten, der Diffusionsbohrungen sowie die der Ausdehnungskanäle mittels Alkohol, Äther und schliesslich mehrmals mit destilliertem Wasser. Nunmehr legt man die Platten **0** und **1**, deren obere, bzw. untere Fläche mit Vaselin bestrichen ist, aufeinander und dreht dieselben, nachdem eine lose Hilfsachse in die zentrale Öffnung gesteckt ist, mehrmals unter Druck gegeneinander. In dieser Weise entfernt man das überflüssige Vaselin, sowie Luftblasen, welche sich zwischen den Platten befinden (sichtbar durch Totalreflektion bei auffallendem Lichte). In der nämlichen Weise legt man die Platte **2** auf die anderen, und sodann, der Reihe nach, die übrigen, ausgenommen die Deckplatte. Man dreht nunmehr die Platten so, dass die Bohrungen zusammenfallen, also in die Lage, die sie während der Diffusion einnehmen sollen. Auch sorgt man dafür, dass die Einschnitte *g* und *h* in den Platten **0** und **1** (Fig. 4) übereinanderliegen. Die Wände und den Boden der Diffusionszylinder und der engen Kanäle reinigt man von Vaselin, unter Verwendung eines Holzstiftes, der mit Baumwolle umwickelt ist.

Die oberen Platten dreht man jetzt einige Male hin und her über die Bodenplatte **0**. Dies bezweckt, den Boden der Diffusionszylinder wieder mit einer äusserst dünnen Schicht Vaselin zu bedecken, so dass feine Unebenheiten ausgefüllt werden und die untere Grenzfläche der Diffusionszylinder sich in demselben Zustande befinden, als die obere Fläche.

Die drei Zylinder füllt man mittels einer Pipette bis zu einer Höhe von etwa 1·5 cm mit der zu untersuchenden Lösung, 0·1 norm. KCl. Die kleinen Luftblasen, welche an den Wänden und dem Boden der Zylinder hängen bleiben, entfernt man mittels einer feinen Nadel, da dieselben Konvektionsströme erzeugen würden, falls sie während der Diffusion aufsteigen sollten.

Durch eine Bewegung des Armes B dreht man die Platten **2**, **3** und **4** nach links, während man **0** und **1** festhält. Dieses Drehen wird so lange fortgesetzt, bis die Bohrungen in der Platte **1** von denen der Platte **2** völlig getrennt sind. Hiermit wird erreicht, dass ein Zylinder Lösung von der genau erforderten Höhe abgeschnitten ist. Die überflüssige Lösung pipettiert man aus den Bohrungen der Platte **2**, wäscht dieselben mit destilliertem Wasser und reibt sie mit Baumwolle trocken.

Den Boden der drei Zylinder, welcher von der oberen Fläche der Platte **1** gebildet wird, fettet man mit Vaselin ein[1]).

Man dreht nun das ganze System **2**, **3**, **4** weiter nach links, bis die Ausdehnungskanäle sich gerade in der Mitte der mit Lösung gefüllten Bohrungen der Platte **1** befinden. Mittels einer fein ausgezogenen Pipette bringt man einige Tropfen 0·1 norm. KCl in diese Kanäle.

Die Diffusionsbohrungen in den Platten **2**, **3** und **4** werden entfettet, während die obere Fläche der Platte **4** sehr gleichmässig mit etwas Vaselin eingerieben wird. Sodann füllt man die Bohrungen so hoch mit destilliertem Wasser, dass sich ein schwach konvexer Meniskus über der oberen Fläche zeigt. Legt man nunmehr, nachdem vorhandene Luftblasen entfernt sind, die vorher an ihrer unteren Seite schwach eingefettete Deckplatte vorsichtig auf das Ganze, und zwar so, dass die Bohrungen derselben gerade über diese Menisci fallen, so wird das Wasser darin aufgestaut und es tritt auch nicht die geringste Menge zwischen die Deckplatte und die Platte **4**. Dreht man die Deckplatte etwas hin und her, so wird völliges Schliessen erzielt. Überflüssiges Wasser wird aus den Bohrungen entfernt; sodann verschliesst man sie mit einem eingefetteten Deckgläschen.

51. Handelt es sich um das Aufstellen des Diffusiometers in dem Thermostaten, so ersetzt man die Hilfsachse durch O, befestigt die Schnüre an dd' (Fig. 2) und nivelliert den Apparat mittels der Stellschrauben in der Grundplatte V, indem man nach drei Richtungen

[1]) Dies hat den Zweck, jedwede Verbindung zwischen dem Wasser, mit dem später die Diffusionsbohrungen in **2**, **3** und **4** gefüllt werden, und der Lösung, welche durch den Raum zwischen **1** und **2** entstehen könnte, zu unterbrechen mittels eines „Vaselindammes“.

eine Libelle auf die obere Glasplatte des Diffusiometers legt[1]). Nachdem man sich dann überzeugt hat, dass der innere Kasten *aa* völlig frei von dem Tische und dem Thermostaten hängt, kontrolliert man das Läutwerk, verschliesst den Thermostaten und setzt das Thermometer an seine Stelle.

52. Sobald der Diffusionsapparat die Temperatur des Thermostaten angenommen hat (Vorversuche ergaben, dass dafür bei 20° etwa 8 Stunden erfordert werden), kann man den Versuch in Gang setzen.

Man bringt den Hahn *X* (Fig. 3) in die gewünschte Lage, schaltet das Läutwerk ein und öffnet das Reduzierventil der Gasbombe. Der weitere Gang des Versuches ergibt sich aus dem auf S. 377 mitgeteilten. Den Moment, in dem das Läutwerk zum zweiten Male ertönt, notiert man als Anfangspunkt der Diffusion[2]). Der Druck in der Leitung wird schliesslich mittels des Hahnes *Y* abgelassen. Während des Versuches kontrolliert man täglich die Temperatur mehrere Male.

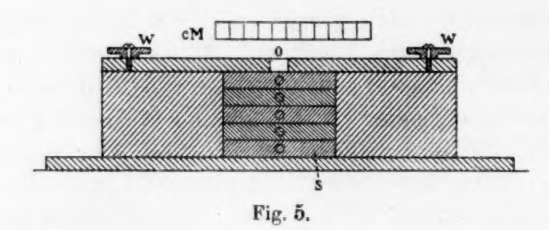


Fig. 5.

53. Soll die Diffusion unterbrochen werden, so schaltet man das Läutwerk ein und bringt Druck in die Leitung *V'*. Das Läuten hört auf, sobald sich die Platten in Bewegung setzen. Sobald das Läutwerk wiederum ertönt, ist die Trennung der Schichten vollkommen; diesen Zeitpunkt notiert man als Ende der Diffusion.

Der Druck auf dem Stempel betrug $1^3/_4$ Atm. Das Drehen der Platten erforderte etwa 1 Minute.

54. Man entfernt das Diffusiometer aus dem Thermostaten, ersetzt die Achse *O* durch die Hilfsachse und stellt den Apparat auf ein Tischchen (Fig. 5), das uns instand setzt, die Hilfsachse jedesmal um die Höhe einer Platte zu senken. Dies wird erreicht, indem man jedes-

---

1) Das Diffusiometer steht auf einer runden, flachen Messingplatte, die mit Handgriffen versehen ist, sowohl beim Einbringen in den Thermostaten wie beim Entfernen aus demselben, als auch während der Diffusion.

2) Als Uhrwerk benutzten wir eine Uhr („Zenith"), deren „Gang" weniger als $^1/_2$ Sekunde pro Tag betrug.

mal einen der Schieber S aus dem Raume unter der Tischplatte entfernt. Dieses Tischchen, welches auch beim Montieren und Füllen des Diffusiometers verwendet wurde, erleichtert die Arbeit ungemein.

Schiebt man die Platten einzeln, nach dem Senken der Achse zur Seite, so lassen sich jedesmal die verschiedenen Diffusionsschichten bequem auspipettieren.

Zu diesem Zwecke dreht man, nachdem die Deckgläschen entfernt und die engen Bohrungen der Platte **5** gereinigt sind, letztere, bis ihre Bohrungen in der Mitte über den Diffusionsschichten der Platte **4** liegen. Die sich hierin befindliche Lösung macht man zunächst homogen mittels eines kleinen Rührers, der durch die engen Bohrungen in die Flüssigkeit eingeführt und sodann darin in schnelle Drehung versetzt wird.

Dieser Rührer besteht aus einem Messingstift, welcher sich in einem ihn umhüllenden Röhrchen drehen lässt. An das Ende des Stiftes ist eine Platinöse angelötet, in welcher zwei dünne Platinplättchen hängen. Diese sind so schmal, dass sie durch die engen Bohrungen der Glasplatten in die betreffenden Lösungen eingeführt werden können. Dreht man den Messingstift schnell zwischen den Fingern, so gehen die Platinplättchen durch die Zentrifugalkraft auseinander und rühren die Flüssigkeit.

55. Beim Auspipettieren benutzten wir kleine Vakuumpipetten (Inhalt 5 ccm), wie sie von Ernst Cohen und Moesveld[1]) beschrieben wurden. Das untere Ende derselben war zu einer etwa 3 cm langen Kapillare ausgezogen, die sich durch die engen Bohrungen in die betreffenden Lösungen einführen liess. Die sorgfältigst eingeschliffenen Hähne dieser Pipetten waren mit Vaselin (vgl. S. 382) eingefettet.

Hat man die Bohrungen einer bestimmten Platte in der beschriebenen Weise entleert, so schiebt man diese Platte auf die Seite und verfährt mit der nächsten in gleicher Art und Weise.

56. Die Analyse der Diffusionsschichten wurde nach der zweiten Methode, beschrieben in unserer Abhandlung auf S. 337, speziell S. 340, ausgeführt.

Das Interferometer war zwecks Erreichung grösserer Schärfe der Ablesungen in einem Dunkelzimmer aufgestellt. Die Länge der benutzten Küvette betrug 2 cm.

Vier Standardlösungen kamen als Vergleichslösungen zur Verwendung. Die Konzentrationen derselben waren: 0·0050, 0·0200, 0·0350

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **93**, 398 (1919).

und 0·0500 norm., so dass jedesmal innerhalb eines Intervalls von 0·0150 norm. (etwa 221 Skalenteile) zu interpolieren war. Dieses Intervall ist klein genug für die Anwendung linearer Interpolation.

Betreffs Reinigung und Trocknen der Küvetten vergleiche man unsere vorstehende Abhandlung. Die Analyse der Diffusionsschichten wurde systematisch ausgeführt. Man verglich miteinander:

Linke Küvette 0·005 norm. mit 0·005 norm. (Rechte Küvette)
4 A, B, C mit 0·005 norm.
0·02 norm. mit 0·005 norm.
0·02 norm. mit 0·02 norm.
2 A, B und C und 3 A, B und C mit 0·02 norm.
0·035 norm. mit 0·02 norm.
0·035 norm. mit 0·035 norm.
1 A, B und C mit 0·035 norm.
0·05 norm. mit 0·035 norm.

Öfters war es nicht nötig die 0·05 norm. Lösung zu benutzen.

Jede Messung (einschliesslich der Reinigung usw.) nahm 10 bis 15 Minuten in Anspruch, die Analyse sämtlicher Diffusionsschichten etwa $3^1/_2$ bis 4 Stunden.

Für jede Bestimmung machte man acht unabhängige Ablesungen; dabei erfolgte die Einstellung des oberen Interferenzbildes stets nach derselben Seite. Man vermeidet in dieser Weise den toten Gang der Mikrometerschraube. Da die Distanz zwischen den beiden schwarzen Bändern in dem oberen bzw. unteren Bilde nicht genau dieselbe war, wurde auf das Zusammenfallen der beiden linken eingestellt. Das Ablesen wurde erst dann vorgenommen, wenn die Bilder vollkommen gerade waren.

Die Temperatur des Wassers im Interferometerbad wurde bei sämtlichen Messungen auf 16—17° gehalten. Über die erreichte Genauigkeit vgl. S. 395.

D. Die Berechnung des Diffusionskoeffizienten.

57. Zur Ermittlung des Diffusionskoeffizienten (D. K.) aus den nach Graham ausgeführten Messungen berechnete Stefan[1]) Tabellen, welche später von Kawalki[2]) modifiziert wurden. Diese Tabellen sind derart eingerichtet, dass man aus der nach der Diffusion in jeder der vier

---

[1]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien **79**, (II) 161 (1879).
[2]) Wied. Ann. **52**, 185 (1894).

Schichten gefundenen Konzentration den zugehörigen Wert einer Grösse $x = \frac{h^2}{4Dt}$ sofort ablesen, bzw. daraus durch Interpolation berechnen kann. Hierbei ist die Summe der in sämtlichen Schichten vorhandenen Mengen des Diffundens auf 10000 reduziert.

Da die bisher vorliegenden Diffusionsmessungen nur eine geringe Genauigkeit aufwiesen, genügte es, bei Verwendung dieser Tabellen linear zu interpolieren.

Wir fanden indes, dass in manchen Fällen eine lineare Interpolation einen merklichen Fehler in die so berechneten Werte von $\frac{h^2}{4Dt}$ erzeugt. Deshalb haben wir, teils mittels der Methode der kleinsten Quadrate, teils auf empirischen Wege für jede Diffusionsschicht eine Interpolationsgleichung berechnet, in welcher diese Grösse als Funktion der Konzentration der betreffenden Schicht ausgedrückt ist, und zwar innerhalb desjenigen Teiles der Tabellen, welcher bei den von uns ausgeführten Messungen zur Verwendung kam (vgl. Tabelle 4).

Tabelle 4.

$x = \frac{h^2}{4Dt}$	Relative Konzentration a der Schichten			
	4	3	2	1
0·0900	1772	2194	2799	3233
0·1024	1607	2121	2866	3404
0·1156	1440	2048	2934	3576
0·1296	1284	1972	2994	3751
0·1444	1135	1896	3049	3921

Nachstehend sind die betreffenden Interpolationsgleichungen zusammengestellt. Bei jeder Gleichung ist angegeben, für welche Schicht dieselbe gilt, wobei die Schichten, wie stets, numeriert sind, anfangend bei der unteren.

4. $10000x = 900 + 0{\cdot}74\,(1772 - a) + 0{\cdot}285 \times 10^{-6}\,(1772 - a)^3$;

3. $10000x = 900 + 1{\cdot}67\,(2194 - a) + 0{\cdot}523 \times 10^{-3}\,(2194 - a)^2$;

2. $10000x = 900 + 1{\cdot}86\,(a - 2799) + 2{\cdot}08 \times 10^{-8}\,(a - 2799)^4$;

1. $10000x = 900 + 0{\cdot}728\,(a - 3233) + 0{\cdot}0135 \times 10^{-5}\,(a - 3233)^3$.

Wie die Tabelle 5 zeigt, ist der Anschluss zwischen den mittels der Interpolationsgleichungen berechneten Werten von x und denjenigen der Tabelle, ein sehr befriedigender.

Tabelle 5.

10000 x (Tabelle 4)	10000 x (aus der Interpolat.-Gleichung berechnet)							
	1.	Δ	2.	Δ	3.	Δ	4.	Δ
900	900·0	± 0·0	900·0	± 0·0	900·0	± 0·0	900·0	± 0·0
1024	1025·2	+ 1·2	1025·0	+ 1·0	1024·7	+ 0·7	1023·4	− 0·6
1156	1155·1	− 0·9	1158·0	+ 2·0	1154·9	− 1·1	1156·1	+ 0·1
1296	1295·9	− 0·1	1292·8	− 3·2	1296·5	+ 0·5	1294·2	− 1·8
1444	1444·9	+ 0·9	1446·3	+ 2·3	1444·1	+ 0·1	1445·1	+ 1·1

58. Zieht man aus den vier Werten der D. K., die jeder Diffusionszylinder liefert, das Mittel, so ist dabei zu beachten, dass nicht jedem der von den verschiedenen Schichten gelieferten Werten dasselbe Gewicht beigelegt werden kann. Dies ergibt sich sofort aus Tabelle 4, wo einer bestimmten Änderung in $\frac{h^2}{4Dt}$, und somit auch bei denselben Werten von h und t auch von D vier sehr weit auseinandergehende Änderungen in den korrespondierenden Konzentrationen entsprechen.

Infolgedessen erzeugt der nämliche Fehler in der Konzentrationsbestimmung ganz verschiedene Fehler in dem daraus berechneten Werte von $\frac{h^2}{4Dt}$, somit auch in dem D. K.

Wir haben deshalb als relatives Gewicht für jede Schicht die Differenz in Rechnung gebracht, welche besteht zwischen den beiden aufeinanderfolgenden Konzentrationen der Tabelle, zwischen welchen die gefundene Konzentration liegt. Diese Differenz ist annähernd der Geschwindigkeit proportional, mit welcher sich die Konzentration in der betreffenden Schicht ändert.

59. Schliesslich ist noch folgendes zu bemerken: Summiert man die gefundenen Konzentrationen der vier Schichten, so soll diese Summe der ursprünglichen Konzentration in der unteren Schicht gleich sein, also 0·1 norm. (vgl. S. 382). Auch in den definitiven Versuchen fand man indes für diese Summe einen zu hohen Betrag.

Die Art und Weise, in der hierfür eine Korrektion anzubringen ist, hängt zusammen mit den Ursachen, die diese Abweichung hervorrufen.

Bei der Erörterung der Fehlerquellen werden wir diese Ursachen näher besprechen; dort werden wir gleichfalls die von uns angebrachte Korrektion rechtfertigen. Diese ging dahin, dass die Konzentration einer jeden Schicht vermindert wurde um einen Betrag, der der betreffenden Konzentration proportional war.

E. Die Resultate der Messungen.

60. Im ganzen wurden (ausser den Vorversuchen) 18 definitive Messungen ausgeführt. Das Ergebnis ist in den Tabellen 6—11 zusammengefasst.

Jede Tabelle enthält die Resultate der gleichzeitig in den Diffusionszylindern A, B und C ausgeführten Versuche. Die äusseren Verhältnisse waren dabei somit identisch.

Die benutzten Symbole haben folgende Bedeutung:

t = Diffusionszeit (Einheit 24 Stunden);

ϑ = Mittlere Temperatur während des Versuches;

Δ = Temperaturschwankung während desselben;

$x = \frac{h^2}{4Dt}$, wo $\frac{h^2}{4} = 0{\cdot}2371$;

D = Diffusionskonstante, aus der Konzentration der betreffenden Schicht berechnet in qcm/24 Stunden;

p = Relatives Gewicht von D;

$\overline{D} = \frac{\Sigma pD}{\Sigma p}$ = Mittelwert von D unter Heranziehung des Gewichts.

Die Konzentrationen sind ausgedrückt in Normalitäten.

S = Summe der gefundenen Konzentrationen in den vier Schichten.

Bei sämtlichen Messungen lagen die gefundenen Konzentrationsverteilungen in demselben Intervall der Tabelle 4. Die relativen Gewichte p der vier Schichten (**4** bis **1**) waren infolgedessen in allen Versuchen die nämlichen und zwar 167, 173, 68, 172. Die Diffusions-

Tabelle 6.

$t = 1{\cdot}5833.\quad \vartheta = 19{\cdot}99^\circ.\quad \Delta = -0{\cdot}01^\circ.$

	Schicht	Konzentration	Korr.	x	D	pD	$\overline{D}$
	4	0·01603	1596	1032	1·451	242·32	
A	3	0·02118	2109	1046	1·431	104·46	
$S = 0{\cdot}10043$	2	0·02879	2867	1027	1·458	99·14	**1·444²**
	1	0·03443	3428	1043	1·435	246·82	
	4	0·01600	1594	1033	1·449	241·98	
B	3	0·02117	2109	1046	1·431	104·46	
$S = 0{\cdot}10040$	2	0·02879	2867	1027	1·458	99·14	**1·443¹**
	1	0·03444	3430	1044	1·434	246·65	
	4	0·01605	1595	1033	1·449	241·98	
C	3	0·02124	2111	1042	1·437	104·90	
$S = 0{\cdot}10060$	2	0·02881	2865	1023	1·463	99·48	**1·445¹**
	1	0·03450	3429	1043	1·435	246·82	

Tabelle 7.

$t = 1{\cdot}5319. \quad \vartheta = 19{\cdot}97^{\circ}. \quad \Delta = +0{\cdot}02^{\circ}.$

	Schicht	Konzentration	Korr.	x	D	pD	$\overline{D}$
	4	0·01554	1549	1068	1·449	241·98	
A	3	0·02093	2087	1084	1·428	104·24	
$S = 0{\cdot}10030$	2	0·02891	2882	1055	1·467	99·76	**1·441^{0}**
	1	0·03492	3482	1083	1·429	245·79	
	4	0·01551	1549	1068	1·449	241·98	
B	3	0·02092	2089	1081	1·432	104·54	
$S = 0{\cdot}10015$	2	0·02894	2889	1069	1·450	98·60	**1·442^{8}**
	1	0·03478	3473	1076	1·439	247·51	
	4	0·01548	1545	1071	1·445	241·32	
C	3	0·02092	2088	1082	1·430	104·39	
$S = 0{\cdot}10017$	2	0·02892	2887	1065	1·453	98·80	**1·439^{9}**
	1	0·03485	3479	1081	1·432	246·30	

Tabelle 8.

$t = 1{\cdot}5087. \quad \vartheta = 19{\cdot}96^{\circ}. \quad \Delta = \pm 0{\cdot}00^{\circ}.$

	Schicht	Konzentration	Korr.	x	D	pD	$\overline{D}$
	4	0·01529	1526	1086	1·447	241·65	
A	3	0·02089	2086	1087	1·446	105·56	
$S = 0{\cdot}10016$	2	0·02903	2898	1086	1·447	98·40	**1·446^{4}**
	1	0·03495	3489	1089	1·443	248·20	
	4	0·01529	1526	1086	1·447	241·65	
B	3	0·02089	2085	1088	1·444	105·41	
$S = 0{\cdot}10018$	2	0·02903	2898	1086	1·447	98·40	**1·445^{7}**
	1	0·03497	3491	1090	1·442	248·02	
	4	0·01527	1524	1088	1·444	241·15	
C	3	0·02089	2085	1088	1·444	105·41	
$S = 0{\cdot}10022$	2	0·02906	2899	1088	1·444	98·19	**1·443^{5}**
	1	0·03500	3492	1091	1·440	247·68	

zeit wurde so gewählt, dass etwa $^1/_6$ der Gesamtmenge *KCl* in die obere Schicht diffundierte. Eine derartige Verteilung ist günstig für die Genauigkeit der Messung[1]). Die Schlussresultate sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Ein Blick auf die Tabellen ergibt, dass die Übereinstimmung der erhaltenen Resultate sehr befriedigend ist, sowohl diejenige von Versuchen, welche gleichzeitig, als die bei solchen, die zeitlich verschieden

[1]) Kawalki, Wied. Ann. 52, 185 (1894).

Tabelle 9.

$t = 1{\cdot}5801. \quad \vartheta = 19{\cdot}96^{\circ}. \quad \Delta = -0{\cdot}03^{\circ}.$

	Schicht	Konzentration	Korr.	x	D	pD	$\bar{D}$
	4	0·01594	1591	1036	1·448	241·82	
A	3	0·02113	2109	1045	1·436	104·83	
S=0·10022	2	0·02879	2872	1036	1·448	98·46	**$1{\cdot}443^{9}$**
	1	0·03436	3428	1043	1·439	247·51	
	4	0·01592	1590	1036	1·448	241·82	
B	3	0·02111	2109	1045	1·436	104·83	
S=0·10012	2	0·02876	2872	1036	1·448	98·46	**$1{\cdot}443^{2}$**
	1	0·03433	3429	1044	1·437	247·16	
	4	0·01591	1587	1039	1·444	241·15	
C	3	0·02115	2110	1044	1·437	104·90	
S=0·10024	2	0·02880	2873	1038	1·446	93·83	**$1{\cdot}441^{7}$**
	1	0·03438	3430	1044	1·437	247·16	

Tabelle 10.

$t = 1{\cdot}5278. \quad \vartheta = 19{\cdot}97^{\circ}. \quad \Delta = +0{\cdot}02^{\circ}.$

	Schicht	Konzentration	Korr.	x	D	pD	$\bar{D}$
	4	0·01548	1545	1071	1·449	241·98	
A	3	0·02096	2092	1076	1·442	105·27	
S=0·10021	2	0·02893	2887	1065	1·457	99·08	**$1{\cdot}446^{1}$**
	1	0·03484	3477	1079	1·438	247·34	
	4	0·01552	1544	1072	1·448	241·82	
B	3	0·02100	2089	1081	1·436	104·83	
S=0·10053	2	0·02907	2892	1074	1·445	98·26	**$1{\cdot}442^{8}$**
	1	0·03494	3476	1080	1·437	247·16	
	4	0·01554	1544	1072	1·448	241·82	
C	3	0·02104	2091	1077	1·441	105·19	
S=0·10062	2	0·02905	2887	1065	1·457	99·08	**$1{\cdot}445^{6}$**
	1	0·03499	3477	1079	1·438	247·34	

sind. Dieses günstige Ergebnis tritt um so stärker hervor, wenn man überlegt, dass in der unteren Schicht ursprünglich nur 20 mg des Diffundens vorhanden waren, von welchen bei der Analyse die Verteilung über die Diffusionszylinder ermittelt wird. Als Mittel von allen Bestimmungen finden wir für den D. K. von 0·1 norm. KCl bei 19·97° den Wert **1·444** qcm/24 Stunden, woraus sich ergibt:

$$D_{20\cdot00^{\circ}} = \mathbf{1{\cdot}445} \text{ qcm/24 Stunden.}$$

Der wahrscheinliche Fehler in diesem Gesamtmittel berechnet sich aus den Abweichungen der Einzelversuche auf 0·0004, d. i. 0·03 %.

Tabelle 11.

$t = 1{\cdot}4361. \quad \vartheta = 19{\cdot}98^\circ. \quad \Delta = +0{\cdot}04^\circ.$

	Schicht	Konzentration	Korr.	x	D	pD	$\bar{D}$
	4	0·01465	1459	1140	1·448	241·82	
A	3	0·02061	2053	1146	1·440	105·12	
$S = 0{\cdot}10038$	2	0·02933	2923	1136	1·453	98·80	1·445[illegible]
	1	0·03579	3565	1147	1·439	247·51	
	4	0·01466	1459	1140	1·448	241·82	
B	3	0·02062	2053	1146	1·440	105·12	
$S = 0{\cdot}10045$	2	0·02934	2921	1132	1·459	99·21	1·445[illegible]
	1	0·03583	3567	1148	1·438	247·34	
	4	0·01460	1453	1145	1·442	240·81	
C	3	0·02064	2054	1145	1·442	105·27	
$S = 0{\cdot}10046$	2	0·02936	2922	1134	1·456	99·01	1·442[illegible]
	1	0·03586	3570	1150	1·435	246·82	

Tabelle 12.

Nr.	A	B	C	Mittel	Gesamtmittel
1	$1{\cdot}444^{2}$	$1{\cdot}443^{1}$	$1{\cdot}445^{1}$	$1{\cdot}444^{1}$	
2	$1{\cdot}441^{0}$	$1{\cdot}442^{8}$	$1{\cdot}439^{0}$	$1{\cdot}440^{9}$	
3	$1{\cdot}446^{4}$	$1{\cdot}445^{7}$	$1{\cdot}443^{5}$	$1{\cdot}445^{2}$	**$1{\cdot}443^{8}$**
4	$1{\cdot}443^{9}$	$1{\cdot}443^{2}$	$1{\cdot}441^{7}$	$1{\cdot}442^{9}$	
5	$1{\cdot}446^{1}$	$1{\cdot}442^{8}$	$1{\cdot}445^{6}$	$1{\cdot}444^{8}$	
6	$1{\cdot}445^{2}$	$1{\cdot}445^{7}$	$1{\cdot}442^{5}$	$1{\cdot}444^{5}$	

Derjenige in dem Mittel aus drei gleichzeitig ausgeführten Bestimmungen beträgt 0·001 oder etwa 0·07%.

Diese Werte geben einen Eindruck von der Reproduzierbarkeit der Messungen nach dem beschriebenen Verfahren, angewendet auf Elektrolyte in wässeriger Lösung. Aus den Messungen von Öholm[1] berechnet sich

$$D_{20^\circ} = 1{\cdot}455 \text{ qcm/24 Stunden.}$$

F. Fehlerquellen.

62. Bekanntlich ist der Fehler, welcher das Ergebnis beliebiger Messungen beeinträchtigt, das Resultat des Zusammenwirkens verschiedenartiger partieller Fehler. Diese können sein:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 309 (1905).

a) Zufällig, sowohl nach Grösse als Richtung: vollkommen zufällige Fehler.

b) Zufällig ihrer Grösse nach, systematisch der Richtung nach: einseitig gerichtete, zufällige Fehler.

c) Systematisch, sowohl der Grösse als der Richtung nach: konstante Fehler.

Die Fehler setzen, in sofern dieselben zufällige sind, nur die Reproduzierbarkeit der Messungsresultate herab; sind sie systematische, so verursachen sie Fehler in dem absoluten Werte des Resultates.

a) Völlig zufällige Fehler.

63. Diese sind, wie sich aus der Reproduzierbarkeit der Diffusionsmessungen ergibt, gering. Sie können ihre Ursache finden in:

1. Fehlern in der Konzentrationsbestimmung.
2. Fehlern in der Zeitbestimmung.
3. Fehlern, verursacht durch Verunreinigungen u. dgl. der Flüssigkeiten während oder nach Ende der Diffusion.

Zu 1. Der Betrag dieser Fehler hängt von der Genauigkeit des verwendeten interferometrischen Analysenverfahrens ab. Dieselbe ist, falls sorgfältig ausgeführt, nach einiger Übung seitens des Experimentators, aussergewöhnlich gross. Das Verfahren ist frei von systematischen Fehlern (ausgenommen die vielleicht nicht strenge Zulässigkeit linearer Interpolation). Ein Mass für die Genauigkeit ist somit die Reproduzierbarkeit völlig unabhängiger Bestimmungen (aufeinander folgendes Füllen der Küvette mit der nämlichen Lösung). Hierbei müssen für jede Einzelbestimmung soviel Ablesungen gemacht werden, dass der Beobachtungsfehler im Mittel unbedeutend wird. Acht Ablesungen genügen gewöhnlich.

Wir haben eine grössere Anzahl Messungen an Lösungen von Kaliumchlorid angestellt. Die folgenden Beobachtungsreihen geben ein Bild der Reproduzierbarkeit:

Erste Füllung:

217·8; 217·1; 218·0; 217·7; 217·9; 217·3; 217·3; 218·0; 217·6; Mittel 217·7.

Zweite Füllung:

217·9; 217·6; 217·5; 217·9; 217·2; 217·7; Mittel 217·6.

Dritte Füllung:

217·6; 217·8; 217·4; 217·4; 217·3; 217·4; Mittel 217·5.

Mittels eines grösseren Materials berechneten wir als wahrscheinlichen Fehler der Einzelbestimmungen etwa 0·1 Skalenteil.

Da zu jeder Konzentrationsbestimmung aber eine solche für den Nullpunkt ausgeführt werden muss, ist obengenannter Fehler wenigstens doppelt so gross, also etwa 0·2 Skalenteile.

Dies entspricht im Falle des Chlorkaliums 0·000014 norm. oder 1 mg pro Liter. Haben die Diffusionsschichten 4 bis einschliesslich 1 nach der Diffusion z. B. folgende Konzentrationen: 0·01440 norm., 0·02048 norm., 0·02934 norm., 0·03576 norm. (derartige Werte fanden wir bei unseren Messungen mehrmals), so entsteht in diesem Falle in der D. K. ein Fehler von bzw. 0·10 %; 0·24 %; 0·28 %; 0·10 %. Infolgedessen kann in dem, unter Heranziehung des Gewichts der Konzentrationsbestimmungen der Schichten berechneten Mittelwerte der D. K. im Maximum ein Fehler von etwa 0·14 % auftreten (bei einseitiger Richtung der Fehler).

Zu 2. Der Fehler in der Bestimmung des D. K., welcher durch einen zufälligen Fehler in der Zeitbestimmung herbeigeführt wird, ist gering. Beträgt die Diffusionszeit 36 Stunden, so ist dieser Fehler gewiss nicht grösser als 0·05 % (1 Minute). Da ein bestimmter prozentualer Fehler in der Zeitmessung einen gerade so grossen prozentualen Fehler in D. K. bedingt, ist letzterer gewiss kleiner als 0·05 %.

Zu 3. Über die unter 3. genannten Fehler lässt sich nichts genaues sagen; ihr Wert hängt ab von zufälligen Verunreinigungen des Vaselins, von der Verdampfung usw. sowie von der Sorgfalt, mit der die Reinigung sämtlicher Instrumente durchgeführt wurde.

b) Einseitig gerichtete, zufällige Fehler.

64. Hauptursache dieser Fehler ist Konvektion, und zwar:

1. Konvektion bei Beginn der Diffusion.
2. Konvektion beim Unterbrechen derselben.
3. Konvektion während der Diffusion:
   a) Infolge von Temperaturschwankungen.
   b) Infolge von Erschütterungen.

Zu 1. Um uns eine Vorstellung bilden zu können über die Vermischung, welche eintritt, wenn zu Beginn des Versuches infolge Ingangsetzen des Apparates Lösung und Lösungsmittel übereinander geschoben werden, führten wir zunächst einige qualitative Versuche nach dieser Richtung aus. Wir füllten die untere Schicht der Diffusionszylinder mit einer Naphtholgrünlösung. Der Versuch wurde ferner ganz in derselben Art und Weise wie ein gewöhnlicher Diffusionsversuch präpariert. Sobald die drei Schichten reines Wasser über die

des Naphtholgrüns gekommen waren, was sich aus dem Läuten der Glocke ergab, wurden die oberen Platten zurückgedreht. Als der Apparat geöffnet war, stellte sich heraus, dass nur eine sehr geringe Menge des Naphtholgrüns auf dem Boden der zweiten Schicht vorhanden war, woraus sich ergibt, dass die Vermischung beim Übereinanderschieben der Flüssigkeiten jedenfalls nur eine sehr geringe ist.

Sodann ermittelten wir den Betrag dieses Fehlers quantitativ. Zu diesem Zwecke wurden ganz in derselben Art und Weise zwei Versuche mit 0·1 norm. Chlorkaliumlösung ausgeführt, wobei somit dieselben Verhältnisse herrschten als bei den definitiven Diffusionsmessungen.

Die in der zweiten Schicht vorhandene Menge KCl wurde auf interferometrischem Wege nach dem gewöhnlichen Verfahren ermittelt (Messung dieser Schicht sowie einer 0·005 norm. Lösung gegen reines Wasser).

Die Salzmenge, welche ausschliesslich infolge Diffusion übergegangen ist, lässt sich theoretisch berechnen[1]. Es gilt dafür die Gleichung:

$$M = C_0 q \sqrt{\frac{Dt}{\pi}}\,. \tag{a}$$

Hierin ist C_0 = Konzentration der unteren Schicht;
q = Oberfläche des Durchschnitts.

Tabelle 13 enthält die gefundenen (M) sowie die berechneten (M') Werte (Mengen KCl in mg). Es wurde $t' = 20$ Sek. angenommen. Unter $t - t'$ ist (in Sekunden) angegeben die scheinbare Verkürzung der Diffusionszeit, welche hervorgerufen wird von der infolge von Konvektion überführten Menge des Salzes [berechnet nach Gleichung (a): $\vartheta = 13^{\circ}$; $D = 1{\cdot}4 \cdot 10^{-5}$ qcm/Sek.].

Tabelle 13.

	M	M'	$t - t'$
A	0·25	0·22	4
B	0·35	0·22	28
C	0·30	0·22	15
A	0·32	0·22	20
B	0·27	0·22	8
C	0·24	0·22	3

[1] Schuhmeister, Sitzungsber. Wiener Akad. **79**, (II) 603 (1879).

Die, selbst beim Hin- und Herdrehen der Platte entstehende Störung ist somit völlig zu vernachlässigen.

Zu 2. Die Störungen, welche beim Unterbrechen der Diffusion eintreten, lassen sich nicht bestimmen; dieselben sind nach obigem gewiss sehr gering. In den Schichten **1** und **4** erzeugen sie stets eine Vergrösserung, in **2** und **3** können sie auch eine Verminderung des Wertes von D, welcher aus den Konzentrationen dieser Schichten berechnet wurde, zur Folge haben.

Zu 3a. Fehler, verursacht durch Temperaturschwankungen, können wir als nicht vorhanden betrachten. Es sind ja diese Schwankungen äusserst gering (etwa 0·03°); ausserdem werden dieselben von der Luftmasse und den schweren Glaswänden des Diffusiometers nur sehr langsam übertragen, vielleicht auch zum grössten Teil gedämpft.

Zu 3b. Zur Bestimmung des Einflusses der Störungen, die infolge von Erschütterungen während der Diffusion auftreten, haben wir zwei Versuche ausgeführt, bei denen die erschütterungsfreie Aufstellung unserer Apparate ausser Wirkung gesetzt wurde. Zu diesem Zwecke brachten wir die Steinplatte in fortdauernde Berührung mit dem Fussboden des Kellerraumes. Die Tabellen 14 und 15 enthalten die Ergebnisse. Hieraus ergibt sich:

1. Dass ein merklicher Effekt zu konstatieren ist, der in einer scheinbaren Vergrösserung der Diffusionsgeschwindigkeit besteht.
2. Dass diese Vergrösserung zwar die Versuchsfehler übertrifft, aber dennoch relativ gering ist.
3. Dass die Übereinstimmung zwischen den Konstanten, welche sich mittels der Einzelschichten berechnen lassen, wie auch die, welche sich aus den Gesamtdiffusionszylindern berechnen, nicht viel mehr zu wünschen lässt als bei einem normalen Versuch.

Dieses günstige Ergebnis ist zweifelsohne der Tatsache zuzuschreiben, dass eine freie Flüssigkeitsoberfläche bei diesem Verfahren vollständig vermieden ist, so dass Erschütterungen nicht, wie es bei fast allen anderen Methoden der Fall ist, Schwankungen der gesamten Flüssigkeit hervorrufen, sondern nur ein ganz geringes „Durcheinanderschütteln“ der ganzen Flüssigkeitsmasse.

Hieraus lässt sich auch folgern, dass bei Verwendung unserer erschütterungsfreien Aufstellung der Einfluss von eventuell noch vorhandenen Vibrationen praktisch als nihil zu betrachten ist.

Tabelle 14.

$t = 1·4583. \quad \vartheta = 19·96°. \quad \Delta = +0·03°.$

	Schicht	Konzentration	Korr.	x	D	pD	$\overline{D}$
A	4	0·01495	1490	1115	1·458	243·49	
	3	0·02070	2064	1126	1·444	105·41	
$S = 0·10031$	2	0·02916	2907	1104	1·472	100·10	**$1·453^{5}$**
	1	0·03550	3539	1127	1·443	248·20	
B	4	0·01490	1486	1118	1·454	242·82	
	3	0·02070	2065	1124	1·446	105·56	
$S = 0·10027$	2	0·02917	2909	1108	1·468	99·82	**$1·451^{3}$**
	1	0·03550	3540	1127	1·443	248·20	
C	4	0·01492	1485	1119	1·453	242·65	
	3	0·02074	2064	1126	1·444	105·41	
$S = 0·10053$	2	0·02926	2910	1110	1·465	99·62	**$1·450^{0}$**
	1	0·03561	3541	1128	1·441	247·85	

Tabelle 15.

$t = 1·5882. \quad \vartheta = 20·00°. \quad \Delta = -0·02°.$

	Schicht	Konzentration	Korr.	x	D	pD	$\overline{D}$
A	4	0·01614	1606	1024	1·458	243·49	
	3	0·02129	2118	1030	1·450	105·85	
$S = 0·10050$	2	0·02877	2863	1019	1·465	99·62	**$1·454^{8}$**
	1	0·03430	3413	1032	1·447	248·88	
B	4	0·01609	1603	1027	1·454	242·82	
	3	0·02125	2117	1032	1·447	105·63	
$S = 0·10038$	2	0·02876	2865	1023	1·459	99·21	**$1·451^{4}$**
	1	0·03428	3415	1033	1·445	248·54	
C	4	0·01611	1603	1027	1·454	242·82	
	3	0·02127	2117	1032	1·447	105·63	
$S = 0·10048$	2	0·02881	2867	1027	1·434	98·87	**$1·451^{4}$**
	1	0·03429	3413	1032	1·447	248·88	

65. Eine Quelle einseitig gerichteter Fehler, die sich den bisher genannten nicht zuzählen lässt, ist im folgenden gelegen: Beim Drehen der Deckplatte über die Oberfläche der Platte **4**, zwecks Erzielung eines guten Verschlusses (nach dem Füllen der Zylinder mit den Flüssigkeiten), bleibt stets eine geringe Menge des Schmiermittels an den scharfen Rändern und auf der flachen Glasoberfläche oben in den Diffusionszylindern zurück. Infolgedessen wird die wirksame Höhe der gesamten Diffusionssäule geringer, so dass der D. K. zu gross gefunden wird. Dies ist ausserdem eine der Ursachen, dass man die Gesamt-

konzentration des Diffundens zu gross findet (vgl. S. 390). Letztere Tatsache kann auch teilweise daher rühren, dass beim Drehen der Platten am Anfang des Diffusionsvorganges eine geringe Menge der ursprünglichen Lösung zwischen den Platten 1 und 2 sich später mit der Flüssigkeit vermischt. Diese Zunahme der Konzentrationen tritt auf in der unteren Schicht, während die zuerst genannte Fehlerquelle eine zu hohe Konzentration in den oberen Schichten hervorruft (Anwendung des Reflektionsprinzips des „Diffusionsstroms"). Die Art und Weise, in der eine Korrektion anzubringen ist, hängt somit ab von der Beantwortung der Frage, welche der beiden Ursachen den grössten Effekt aufweist.

Da bei den von uns ausgeführten Messungen der erstgenannte Fehler gewiss sehr gering war, haben wir die gefundene Konzentrationsänderung korrigiert durch Abzug eines Betrages, der der Konzentration der betreffenden Schicht proportional ist. In den meisten Fällen war übrigens die anzubringende Korrektion so gering, dass die Art und Weise, in welcher dies vorgenommen wurde — nach dem soeben genannten Verfahren oder indem man in jeder Schicht ein Viertel der Gesamtkorrektion in Abzug brachte — nur einen äusserst geringen Einfluss auf den Wert des D. K. ausübte.

c) Konstante Fehler.

66. Ein konstanter Fehler in den Messungen kann nur[1]) durch einen unrichtigen Wert der Höhe der Diffusionsschichten hervorgerufen werden. Infolgedessen würde in dem absoluten Werte des D. K. ein prozentualer Fehler auftreten, gleich dem doppelten Werte des Fehlers in der Höhe der Schichten. Letztere ist mit einer Genauigkeit von wenigstens 0·1% gemessen worden, so dass der absolute Wert der D. K., welcher aus einer grösseren Anzahl Messungen abgeleitet wurde, gewiss bis auf 0·2% genau zu setzen wäre, falls nicht ein Teil der zufälligen Fehler einseitig gerichtet wären. Zieht man dies in Betracht, so lässt sich die Genauigkeit der resultierenden, absoluten Werte des D. K. auf 0·3% schätzen.

G. Liegen Abweichungen vom Fickschen Gesetze vor?

67. Betrachten wir die Werte des D. K., welche die verschiedenen Schichten liefern, etwas genauer, so gelangen wir zu einigen merkwürdigen Ergebnissen.

[1]) Eventuell vorhandene konstante Fehler in der Temperatur- und Zeitmessung sind praktisch gleich Null zu setzen.

Berechnet man aus den Werten, die sämtliche Diffusionsschichten in unseren 18 Versuchen für den D. K. geliefert haben, für jede Schicht das Mittel, sowie den wahrscheinlichen Fehler, so findet man:

Schicht **1**: $D = 1{\cdot}437^1 \pm 0{\cdot}0008$,
„ **2**: $D = 1{\cdot}453^1 \pm 0{\cdot}00156$,
„ **3**: $D = 1{\cdot}437^4 \pm 0{\cdot}00127$,
„ **4**: $D = 1{\cdot}447^4 \pm 0{\cdot}00054$.

Aus diesen Zahlen ergibt sich in erster Linie, dass der Wert des wahrscheinlichen Fehlers nicht für sämtliche Schichten derselbe ist. Dies war nach dem auf S. 390 mitgeteilten im voraus zu erwarten. Wir sehen aber auch, das numerisch die experimentell ermittelten Zahlenwerte sehr gut übereinstimmen mit dem dort gegebenen „Gewicht" der von jeder Schicht gelieferten Werte von D. Die Quadratwurzel aus diesem „Gewicht" soll ja dem wahrscheinlichen Fehler in der D. K., welcher aus der Konzentration der entsprechenden Schicht berechnet wurde, verkehrt proportional sein.

Wir haben aus den oben erörterten Gründen den vier Schichten 1, **2**, **3** und **4** folgende Gewichte zuerkannt: 172, 68, 73 und 167. Die reziproken Werte der Quadratwurzeln hieraus stehen zueinander im Verhältnis (ungefähr) wie 4 : 7 : 6 : 4, während die wahrscheinlichen Fehler im Verhältnis 4 : 8 : 6 : 3 stehen. Diese Übereinstimmung ist besser als sich aus dem relativ geringen statistischen Material erwarten liess.

68. Grössere Bedeutung ist indes folgender Eigentümlichkeit im erhaltenen Zahlenmaterial beizumessen. Die Mittelwerte für D, die die verschiedenen Schichten liefern, stimmen nämlich nicht untereinander und die Abweichungen sind weit grösser als der wahrscheinliche Fehler. In der zweiten Schicht findet man einen zu grossen, in der dritten einen zu geringen Wert für D, im Vergleich zum Gesamtmittel. Dies ist somit einer systematischen Ursache zuzuschreiben; zweifelsohne erklärt sich diese Tatsache dahin, dass das Fick sche Gesetz in dem betreffenden Konzentrationsintervall nicht streng gültig ist. Bekanntlich ändert sich der D. K. von Elektrolyten in hohen Verdünnungen stark mit der Konzentration, und zwar in dem Sinne, dass die Diffusionsgeschwindigkeit bei zunehmender Verdünnung zunimmt. Infolgedessen wird der diffundierende Stoff schneller nach den oberen Schichten abgeführt als derselbe aus den unteren nachdiffundiert. Das Ergebnis muss also eine zu geringe Konzentration in der zweiten und dritten Schicht sein. Dies hat zur Folge, dass der D. K. aus den Konzentrationen von diesen

Schichten berechnet, zu hoch bzw. zu niedrig gefunden wird. Dies stimmt somit völlig mit dem tatsächlich beobachteten überein. Hieraus ergibt sich, dass für Stoffe wie das Kaliumchlorid, deren Diffusionsgeschwindigkeit sich im Gebiete sehr geringer Konzentrationen sehr stark mit der Konzentration ändert, die Konzentration der unteren Schicht noch geringer zu wählen ist, als es in unseren Versuchen der Fall war, weil sonst die Messungen derselben Kritik anheim fallen, wie die, welche mit hoch konzentrierten Lösungen ausgeführt wurden (vgl. Kapitel 1).

69. Betrachtet man die Resultate Öholms[1]), welche sich auf Elektrolyte beziehen, so findet man, dass dort in vielen, wenn auch nicht in allen Messungen die nämlichen Abweichungen vorliegen. Bei sehr hohen Anfangskonzentrationen der unteren Schicht scheint der Effekt infolge anderer Komplikationen wiederum zu verschwinden. Bei Diffusionsmessungen an Nichtelektrolyten in Wasser, bei denen D in viel geringerem Masse von der Konzentration abhängt, wird die oben genannte Komplikation nicht merklich auftreten.

Es ergibt sich aus dem Vorangehenden, dass die von früheren Autoren ausgesprochene Meinung, welche von Thovert[2]) folgenderweise zusammengefasst ist: „Dans les expériences faites par la méthode de Graham, les tables de Stefan ne donnent pas de résultats satisfaisants avec les données expérimentales des couches liquides où la diffusion est la plus active. C'est l'indication d'un désaccord probable entre la loi réelle de la diffusion et celle admise pour le calcul," nur dann richtig ist, falls es sich um Elektrolyte handelt.

Die in den bisher ausgeführten Arbeiten auftretenden Abweichungen sind fast immer der Ungenauigkeit der Messungen zuzuschreiben, die sich in der dritten und vierten Schicht ganz besonders fühlbar machen. Nur bei verdünnten Elektrolytlösungen sind sie systematischer Art.

Zusammenfassung.

1. Die bisherigen Methoden zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten wurden kritisch besprochen.

2. Es wurde ein Präzisionsverfahren zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten ausgearbeitet, das folgende Vorteile bietet:

a) Es lässt sich benutzen sowohl für wässerige Lösungen als für organische Medien; es sind nur sehr geringe Flüssigkeitsmengen erforderlich.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 309 (1905).
[2]) Annales de Physique **2**, 378 (1914).

b) Das Verfahren eignet sich zu Messungen bei beliebigen Temperaturen innerhalb eines relativ grossen Temperaturintervalls.

c) Es liefert „wahre“ Diffusionskoeffizienten, da das während des Versuches durchlaufene Konzentrationsintervall des diffundierenden Stoffes sehr gering ist. Bei der Diffusion in das reine Lösungsmittel ist somit die Konzentration der unteren Schicht eine so geringe, dass in vielen Fällen praktisch D_∞ direkt gemessen wird.

d) Die Störungen am Anfang des Versuches beim Aufeinanderbringen von Lösung und Lösungsmittel sind praktisch nihil.

e) Dies ist wahrscheinlich auch der Fall beim Trennen der Diffusionsschichten.

f) Vibrationen während des Diffusionsvorganges sind völlig vermieden.

g) Störungen infolge von Temperaturschwankungen während des Versuchs sind auf Null reduziert.

h) Die Versuchstemperatur ist innerhalb weniger Hundertstel Grad definiert.

i) Die Diffusionszeit ist innerhalb 1 Minute definiert.

j) Die Höhe der Diffusionsschichten ist innerhalb 0·01 mm (0·1%) definiert.

Die erreichbare Reproduzierbarkeit der Messungen beträgt einige Zehntel Prozent in den Fällen (wässerige Lösungen), in welchen dieselbe bisher höchstens 2% betrug.

Die Genauigkeit der absoluten Werte der Resultate ist auf wenigstens 0·3% zu setzen.

Bei der Analyse der Schichten bedienten wir uns eines Wasserinterferometers (nach Zeiss-Rayleigh-Löwe), das wir, wo es sich um Messungen in organischen Flüssigkeiten handelt, für diesen Zweck verwendbar gemacht hatten[1]). Für die Anwendung unseres Diffusionsverfahrens auf organische Flüssigkeiten verweisen wir auf unsere nachstehende Abhandlung.

[1]) Vgl. unsere vorangehende Abhandlung.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.
Juni 1922.

Über die Gültigkeit des Stokes-Einsteinschen Gesetzes für diffundierende Moleküle.

Von

Ernst Cohen und H. R. Bruins.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 30. 9. 22.)

Einleitung.

Bekanntlich lässt sich der Zusammenhang zwischen Molekularbewegung und Diffusion (unter der Annahme, dass sich die Teilchen unabhängig voneinander bewegen) mittels folgender Gleichung beschreiben:

$$D = \frac{\overline{\varDelta^2}}{2t}\,. \tag{1}$$

Hierin ist D der Diffusionskoeffizient des diffundierenden Stoffes, $\overline{\varDelta^2}$ das mittlere Quadrat der Verschiebung, welche nach bestimmter Richtung in der Zeit t stattfindet. Macht man ausserdem die Annahme, dass die Teilchen dieselbe mittlere kinetische Energie besitzen wie eine Gasmolekel bei der gegebenen Temperatur, so gilt die von Einstein gegebene Gleichung[1])

$$\overline{\varDelta^2} = \frac{2RT}{N}Bt. \tag{2}$$

Hierin ist R die Gaskonstante, N die Avogadrosche Zahl, T die absolute Versuchstemperatur, B der Beweglichkeitskoeffizient, das ist die Geschwindigkeit der gleichförmigen Bewegung des betreffenden

[1]) Ann. d. Physik (4) **17**, 549 (1905); **19**, 371 (1906); Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 235 (1908).

Teilchens, falls es sich durch die Flüssigkeit bewegt unter dem Einfluss einer Kraft gleich Eins.

Aus (1) und (2) ergibt sich:

$$D = \frac{RT}{N} B. \tag{3}$$

Die Gleichungen (2) und (3) gelten unter den oben genannten Annahmen ganz allgemein sowohl für gelöste Molekeln wie für Teilchen grösseren Durchmessers.

Nun gilt für ein kugelförmiges Teilchen, das so gross ist, dass die umringende Flüssigkeit als ein Kontinuum betrachtet werden kann, eine hydrodynamische Beziehung, das bekannte Stokessche Gesetz:

$$B = \frac{1}{6\pi\eta\varrho} . \tag{4}$$

Bei genügender Annäherung an diesen Fall gilt somit für die Diffusionskonstante:

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta\varrho} . \tag{5}$$

(Stokes-Einsteinsche Gleichung.)

Nachdem die Gültigkeit der Gleichung (5) für Suspensionen und Emulsionen geprüft worden war[1]), hat man sich der Frage zugewandt, ob sich dieselbe auch auf die Diffusion von Molekeln anwenden lässt.

Da eine direkte Prüfung hier nicht möglich ist, hat man entweder durch Einsetzen des experimentell gefundenen Wertes von D und η in die Gleichung den Radius der Molekel berechnet und den so erhaltenen Wert verglichen mit dem, welcher auf anderem Wege berechnet war, oder man hat einige Folgerungen aus der Gleichung auf ihre Richtigkeit geprüft.

Hierbei lassen sich verschiedene Wege betreten:

a) Man untersucht die Diffusion verschiedener Stoffe in dem nämlichen Lösungsmittel bei derselben Temperatur. In diesem Falle soll nach Gleichung (5) gelten: $D \cdot r$ = Konstanz. Der Wert von r ist dann auf anderem Wege, z. B. mittels der kinetischen Gastheorie zu ermitteln[2]).

---

[1]) Perrin, Les Atomes, Paris 1920; Svedberg, Die Existenz der Moleküle, Leipzig 1912; Westgren, Diss., Uppsala 1915; Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 63 (1915).

[2]) v. Wogau, Ann. d. Physik (4) **23**, 345 (1907); The Svedberg, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 105 (1909); The und A. A. Svedberg, Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 145 (1911); Öholm, Meddel. Nobelinst. **2**, Nr. 23 (1913).

b) Bei derselben Temperatur wird die Diffusion eines bestimmten Stoffes in verschiedenen Medien bestimmt. In diesem Falle soll $D \cdot \eta$ = Konstanz sein[1]). Man kann aber auch, wie es von Dummer[2]) getan wurde, untersuchen, ob für ein bestimmtes Diffundens in verschiedenen Medien der berechnete Molekularradius konstant ist.

c) Schliesslich lässt sich die aus Gleichung (5) hervorgehende Beziehung:

$$D\eta = KT$$

prüfen, wobei angenommen wird, dass r unabhängig ist von der Temperatur. Experimentell geht dies dahin, dass man den Diffusionskoeffizienten eines bestimmten Stoffes in dem nämlichen Medium bei verschiedenen Temperaturen ermittelt. Bisher liegt nach dieser Richtung nur eine systematische Untersuchung vor und zwar die von J. D. R. und F. E. C. Scheffer[3]). Dieselben ermittelten den Diffusionskoeffizienten des Mannits in Wasser bei verschiedenen Temperaturen, während die Werte von η bei diesen Temperaturen den Messungen von Bingham und White[4]) entnommen wurden. Die Herren Scheffer fanden, dass das Stokes sche Gesetz innerhalb der Versuchsfehler der Diffusionsmessungen gültig ist. Dieses Resultat war zu erwarten, da die Mannitmolekel dem Wassermolekül gegenüber, sehr gross ist.

Überblickt man das ganze, bis heute vorliegende Versuchsmaterial auf diesem Gebiete, so lässt sich kurz folgendes feststellen:

Die Gültigkeit der Einstein-Stokes schen Formel ist für dispergierte Teilchen, für welche sich das Stokes sche Gesetz auf direktem Wege prüfen lässt, experimentell festgestellt. Anwendung dieses Gesetzes auf die Bewegung von Molekeln [und Ionen[5])] in Lösung führt zu einigen Folgerungen, die in erster Annäherung auch dann dem Tatbestande entsprechen, wenn die gelösten Moleküle denjenigen des Lösungsmittels gegenüber nicht gross sind. Was speziell die Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von der Viskosität betrifft, hat sich herausgestellt, dass letztere einer der bestimmenden Faktoren von D ist. Auch ergibt sich für den Molekularradius, nach dem Stokesschen Gesetz berechnet, ein Wert, der seiner Grössenordnung nach dem zu erwartenden Werte entspricht. Diese letzten, ohne Zweifel

---

[1]) Svedberg, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 105 (1909); Meddel. Nobelinst. **2**, Nr. 24 (1913); **2**, Nr. 26 (1913); Thovert, Ann. de Physique **2**, 408 (1914).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **109**, 31 (1919).

[3]) Proc. Kon. Akad. v. Wet. te Amsterdam **19**, 148 (1916).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 684 (1912).

[5]) Vgl. R. Lorenz, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, Leipzig 1922.

merkwürdigen Resultate gelten indes nur in grober Annäherung: die vorliegenden Abweichungen betragen öfters 25%, in manchen Fällen selbst 100% und darüber. Dass dies nicht ausschliesslich auf Rechnung von Experimentalfehlern zu setzen ist, ist offenbar, denn wenn auch die Bestimmungen der Diffusionskonstanten grosse Fehler enthalten[1]), so überschreiten dieselben dennoch nicht einen Betrag von etwa 12%.

In manchen Fällen dürfte ein Teil der Abweichungen ihre Erklärung in der Tatsache finden, dass ganz beliebige Stoffe, von sehr verschiedenem Charakter als Objekte gewählt wurden, ohne dass darauf geachtet wurde, dass die Resultate getrübt werden könnten durch mögliche Komplikationen, unter denen zu nennen wäre ein vorhandener Unterschied in Assoziation des diffundierenden Stoffes in den verschiedenen verwendeten Lösungsmitteln.

Die Überzeugung, dass es für das Studium des Zusammenhanges zwischen Diffusionsgeschwindigkeit und Viskosität, im Gegensatz zu den bisher ausgeführten Untersuchungen, den Vorzug verdient, die genannten Grössen einfach durch Temperaturänderung zu ändern, hat uns dazu geführt, ein derartiges Studium zu unternehmen.

Der einfachste Fall wäre der der Diffusion der Moleküle einer gewissen Flüssigkeit in dieser Flüssigkeit, die sogenannte Selbstdiffusion. Diese lässt sich indes (ausgenommen sind Spezialfälle, wie die der radioaktiven Isotopen) nicht auf direktem Wege ermitteln. Wir haben nunmehr versucht, uns diesem Falle zu nähern, indem wir als Diffundens einen Stoff wählten, der in möglichst vielen Hinsichten, wie Molekularvolumen und Struktur, dem Diffusionsmedium ähnlich ist. Ferner haben wir darauf geachtet, dass beide Flüssigkeiten „normale“ sind, so dass wahrscheinlich in deren Gemischen weder chemische Verbindungen noch Assoziationen auftreten.

Unsere Wahl fiel aus später anzugebenden Gründen auf die Kombination: symmetrisches Tetrachloräthan (Diffusionsmedium) und symmetrisches Tetrabromäthan (Diffundens). Auf Grund des oben Gesagten haben wir uns in der nachstehend beschriebenen Untersuchung zur Aufgabe gestellt, in einem bestimmten Falle die Temperaturabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit im Zusammenhang mit der Viskosität des Lösungsmittels zu studieren. Eine solche Untersuchung hat indes nur dann Bedeutung, falls die zu ermittelnden Grössen (Diffusionsgeschwindigkeit und Viskosität bei verschiedenen Temperaturen) mit

[1]) Vgl. unsere vorstehende Abhandlung.

grösster Genauigkeit bestimmt werden. Die Diffusionsgeschwindigkeiten ermittelten wir mit Hilfe der von uns ausgearbeiteten Präzisionsmethode[1]), während die Viskositätsbestimmungen nach dem unten beschriebenen Präzisionsverfahren ausgeführt wurden.

Erstes Kapitel.

Die benutzten organischen Flüssigkeiten.

A. Wahl der Stoffe.

1. Bei der Wahl der zu verwendenden Stoffe wurden wir mit Hinsicht auf die Technik der Versuche von folgenden Überlegungen geleitet:

a) Stoffe mit niedrigem Siedepunkt waren auszuschliessen, wegen möglicher Verdampfung beim Pipettieren und Analysieren der Lösungen.

b) Für die Genauigkeit der Analyse ist es erwünscht, dass zwischen der gelösten Substanz und dem Lösungsmittel eine möglichst grosse Differenz der Refraktion besteht. Je grösser dieser Unterschied, um so grösser ist im allgemeinen (wenigstens bei Gemischen normaler Flüssigkeiten) auch in verdünnten Lösungen die Zunahme des Brechungsindex der Lösung bei zunehmender Konzentration des am stärksten brechenden Komponenten.

c) Ein grosser Unterschied zwischen den Dichten der beiden Stoffe ist erwünscht (das Diffundens soll die grössere Dichte aufweisen). In diesem Falle werden ja, infolge des annähernd linearen Verlaufes des spezifischen Volumens bei verschiedenen Mischverhältnissen, auch verdünnte Lösungen bereits merklich schwerer sein als das Lösungsmittel, so dass die Gefahr für Störungen infolge einer Konvektion geringer wird.

d) Stoffe, die sich bequem in reinem Zustande darstellen lassen, sind anderen, wie z. B. den Paraffinkohlenwasserstoffen, vorzuziehen. Die schliesslich gewählten Stoffe, symmetrisches Tetrachlor- und Tetrabromäthan entsprechen in jeder Hinsicht den gestellten Anforderungen. Dieselben zeigen nur einen geringen Unterschied in ihrem Molekularvolumen (116 bzw. 106 ccm bei 20°).

Strukturchemisch sind sie den „normalen" Stoffen zuzuzählen.

---

[1]) Vgl. unsere vorstehende Abhandlung.

Von F. M. Jaeger[1]) wurde die molekulare Oberflächenenergie derselben zwischen -21° und 128°, bzw. -21° und 175° ermittelt. Es wurde dabei eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur gefunden. Der Temperaturkoeffizient beträgt 2·36 bzw. 2·51 Erg/Grad; es liegt also nur eine geringe Differenz gegen den normalen Wert (2·12—2·37) vor[2]).

Diese Ergebnisse befinden sich in völliger Übereinstimmung mit denen von Walden und Swinne[3]); für das Tetrachloräthan fanden dieselben auch nach anderen Methoden normale Werte für das Molekulargewicht. Herz und Rathmann[4]) berechneten aus der von ihnen ermittelten Dampfdruckkurve des Tetrachloräthans die molekulare Verdampfungswärme λ. Für die Troutonsche Konstante $\frac{1}{T}$ wurde 21·8 gefunden, während die von Nernst[5]) gegebene Gleichung den Wert 22·0 liefert. Auch nach dieser Richtung verhält sich das Tetrachloräthan also wie eine normale Flüssigkeit.

Die Siedepunkte der verwendeten Flüssigkeiten (bei 76 cm Druck) liegen bei etwa 147° bzw. oberhalb 200°. Auch die am niedrigsten siedende besitzt also bei Temperaturen unterhalb 50° einen relativ geringen Dampfdruck. Dies ist um so wichtiger, weil der Dampf eine hohe Dichte hat, so dass Verdampfung vor oder während der Analyse zu bedeutenden Verlusten führen würde, was einen grösseren Fehler in der Konzentrationsbestimmung nach sich zieht. Schliesslich wird auch den obengenannten Bedingungen betreffs der Dichten und Brechungsindizes Genüge geleistet, wie sich aus folgenden Angaben (für Zimmertemperatur geltend) zeigt:

Tetrachloräthan $d = 1{\cdot}60$; $n_D = 1{\cdot}50$;
Tetrabromäthan $d = 2{\cdot}97$; $n_D = 1{\cdot}63$.

B. Darstellung und Reinigung der Stoffe.

2. Die Darstellung des Tetrabromäthans erfolgte durch Addition von Brom an Acetylen. Die Ausgangsstoffe wurden vorher gereinigt, damit so wenig wie möglich Nebenprodukte gebildet wurden, die sich nur schwerlich durch Destillation entfernen lassen.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **101**, 1 (1917). Speziell S. 59.

[2]) Die Abweichung deutet jedenfalls nicht auf Assoziation hin, da assoziierte Flüssigkeiten in entgegengesetzter Richtung abweichen.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **82**, 271 (1913). Speziell S. 281 ff.

[4]) Chem.-Ztg. **36**, 1417 (1912).

[5]) Gött. Nachr., Heft 1 (1906).

3. Das verwendete Brom stellten wir uns aus Bariumbromid und Kaliumbichromatschwefelsäure her[1]).

In einem 1 Liter fassenden Destillierkolben lösten wir 400 g reines $BaBr_2 . 2H_2O$ (in 200 ccm destillierten Wassers) teilweise auf und gaben ein kaltes Gemisch von 120 g $K_2Cr_2O_7$, 170 ccm konz. H_2SO_4 und 150 ccm Wasser dazu.

Sowohl das Bichromat wie die Säure waren chlorfrei. Nachdem das Ganze stark geschüttelt war, wurde es auf einem Sandbade vorsichtig erwärmt, bis die Destillation des Broms einen Anfang nahm. Sodann schritt der Vorgang ohne oder mittels ganz geringen Erwärmens weiter. Die Bromdämpfe leitete man durch ein gebogenes Rohr, das von Leitungswasser umspült wurde, in einen Glaszylinder, welcher von einem Kältegemisch (Alkohol—Kohlendioxyd, — 80°) umgeben war, das sich in einem Vakuumglase befand. Kork wurde nicht verwendet. Der Destillierkolben war am oberen Ende nicht verschlossen; der Hals war 40 cm lang und mit einem Uhrglas bedeckt. In dieser Weise wurde dem Entweichen des Broms vorgebeugt. Aus 400 g $BaBr_2 . 2H_2O$ erhielt man etwa 150 g Brom. Sodann wurde dasselbe zur Reinigung mit einer Lösung von 100 g Bromkalium (Kahlbaum) in 100 g Wasser auf dem Wasserbade destilliert (63°), nachdem 6 g Zinkoxyd zugesetzt waren[2]).

4. Das Acetylen wurde zunächst aus Calciumkarbid und Wasser dargestellt und dann einer gründlichen Reinigung unterworfen[3]). Zu diesem Zwecke leiteten wir das Gas durch:

a) Eine Gaswaschflasche mit $NaOH$-Lösung (30 %) zum Entfernen des H_2S.

b) Zwei Waschflaschen mit konzentrierter Salpetersäure, der eine geringe Menge $Cu(NO_3)_2$ zugesetzt war (die Oxydation des PH_3 wird von Kupfersalzen beschleunigt).

c) Zwei Spiralwaschflaschen mit Sublimatlösung (10 g $HgCl_2$, 80 g Wasser, 20 g konz. HCl).

d) Eine Waschflasche mit $NaOH$-Lösung (30 %), zwecks Festlegung flüchtiger Säuren.

Eventuell aus b) entwichenes PH_3 wird in c) festgehalten unter Bildung eines weissen Niederschlages. Nur am Ende des Vorganges trübt sich die zuletzt genannte Lösung.

---

[1]) Wir verwendeten Bariumbromid, weil es zufälligerweise in grösseren Mengen im Laboratorium vorhanden war.

[2]) Vgl. van der Plaats, Rec. Trav. Chim. d. Pays-Pas **5**, 40 (1886).

[3]) Bergé und Reychler, Bull. Soc. Chim. (3) **17**, 218 (1897); Keppeler, Journal für Gasbeleuchtung **45**, 777 (1902); Chem. Zentralbl. 1902, (II) 1484.

5. Das (feuchte) Brom befand sich in drei hintereinander geschalteten, grösseren Waschflaschen, welche am Anfang mittels Eiswassers, später mittels Leitungswassers gekühlt wurden. Die Reaktion verlief nach einiger Zeit sehr langsam; eine Beschleunigung unter dem Einfluss des Sonnenlichtes konnte nicht beobachtet werden. Wenn das Brom völlig aufgenommen ist, ist die Flüssigkeit milchig.

6. Die Reinigung des Produktes erfolgte durch Schütteln mit einer Bisulfitlösung, sodann mit verdünnter Lauge, schliesslich (mehrmals) mit Wasser.

Nach dem Trocknen über $CaCl_2$ wurde es in Vakuo (Druck 2 mm Ölrotationspumpe von Gaede) fraktioniert. Sämtliche Verbindungsstücke des verwendeten Destillierapparates waren eingeschliffen. Das Fortschreiten der Reinigung wurde mittels Dichtebestimmungen der Fraktionen kontrolliert, da der Siedepunkt bei solch niederen Drucken zu sehr von der Destillationsgeschwindigkeit abhängt, als dass sich derselbe als Kriterium der Reinheit des Produktes benutzen liesse.

Das Endprodukt, welches bei etwa 77° (1 mm Druck) überdestillierte, verteilten wir in drei Fraktionen, deren Dichte[1]) wir bei 30·00° mittels eines Pyknometers nach Sprengel-Ostwald-Eykman[2]) ermittelten.

So wurde gefunden für $d_{4^\circ}^{30\cdot00^\circ}$:

Fraktion I	2·94615
	2·94613
Fraktion II	2·94613
	2·94617
Fraktion III	2·94618
	2·94617

Die letzte Destillation hatte somit keine weitere Trennung bewirkt.

Die Daten, welche man in der Literatur für die Dichte des Tetrabromäthans findet, gehen ziemlich weit auseinander. Aus den Bestimmungen der nachfolgend genannten Autoren berechnet sich für $d_{4^\circ}^{30\cdot00^\circ}$

2·94509 (Weegmann)[3]),

2·9413 (Patterson und Thomson)[4]),

---

[1]) Die Temperatur des Thermostaten war auf 0·01° konstant. Für die Wägungen, Gewichte usw. gilt das auf S. 414 Gesagte. Da $C_2H_2Br_4$ sehr hygroskopisch ist, wurde jede Berührung mit der Luft möglichst vermieden.

[2]) Rec. Trav. Chim. d. Pays-Pas **13**, 13 (1894).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 236 (1888).

[4]) Journ. Chem. Soc. **93**, 369 (1908).

2·9338 (F. M. Jaeger)[1],
2·9417 (Walden und Swinne)[2].

Das nach dem oben beschriebenen Verfahren dargestellte Präparat wurde in kleinen, gut schliessenden Stöpselflaschen in einem Exsikkator über Schwefelsäure aufbewahrt.

7. Das verwendete Tetrachloräthan stellten wir uns her durch Reinigung zweier Handelsprodukte verschiedener Herkunft. Dieselben enthielten ziemlich viel Verunreinigungen, sowohl niedrig siedende Bestandteile als höher chlorierte Produkte.

Nachdem die Handelspräparate über $CaCl_2$ getrocknet waren, wurden dieselben zunächst mehrmaliger Destillation unterworfen. Die Hauptfraktion behandelten wir mit feuchtem Chlor, zwecks Umsetzung der schwieriger entfernbaren ungesättigten Produkte in höher siedende. Sodann wurden die Flüssigkeiten mit Bisulfit, Natronlösung bzw. Wasser gewaschen, nach dem Trocknen (mittels P_2O_5) mehrmals fraktioniert mittels eines Aufsatzes von 45 cm Höhe.

Die Hauptfraktion destillierte zwischen:

Bei Präparat I: 146·1° (759·3 mm) und 146·3° (760·3 mm),
„ „ II: 146·25° (758·1 mm) und 146·4° (760·4 mm).

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **101**, 59 (1917). — Als wir Herrn Kollegen Jaeger mitteilten, dass die von ihm erhaltenen Werte nicht ganz mit den unsrigen übereinstimmen, teilte derselbe uns freundlichst folgendes mit: „Ich habe meine Präparate, die im Laufe der Jahre etwas verunreinigt waren, nochmals bei 12—14 mm Druck (innerhalb 2° C.) destilliert. Die Dichtebestimmungen lieferten nun folgendes Resultat:

Für $C_2H_2Br_4$:

t in Grad	Dichte	Früher gef.	Bestimmungen von Anschütz
13	2·9807	2·9690	$d_{4^\circ} = 3{\cdot}0138\,(30) - 0{\cdot}00240\,(50)$
25	2·9536	2·9423	$+ 0{\cdot}0000038\,t^2$
50	2·8975	2·8920	also bei 25°: 2·9551
			„ „ 50°: 2·9021

Für $C_2H_2Cl_4$ (Siedepunkt 44—46° bei 14 mm Druck):

t in Grad	Dichte	Früher gef.	Andere Bestimmungen
12·5	1·6042	1·5984	
25	1·5855	1·5779	1·5780 (Paternò und Pisati)
50	1·5468	1·5392	

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **82**, 271 (1913).

Auf denselben Druck (760 mm) reduziert, ergaben sich hieraus die Siedetrajekte: 146·15—146·3° bzw. 146·35—146·4°. Dichtebestimmungen, nach dem beschriebenen Verfahren ausgeführt, ergaben für $d_{4°}^{30·00°}$ folgendes:

Präparat I { 1·58617, 1·58617

Präparat II { 1·58701, 1·58703

In der Literatur finden sich folgende Daten:

1·5924 (Patterson und Thomson)[1],
1·5881 (Herz und Rathmann)[2],
1·5869 (Walden und Swinne)[3],
1·5779 (F. M. Jaeger)[4],

also weit auseinandergehende Werte. Die Angaben für den Siedepunkt des $C_2H_2Cl_4$ schwanken zwischen 145°[2] und 147°. Timmermans[5] gibt den Wert: 146·25° bei 760 mm.

Zweites Kapitel.

Die Diffusionsmessungen.

8. Wie aus unserer Abhandlung über das verwendete Diffusionsverfahren[6] ersichtlich, ist peinlichste Reinlichkeit beim Arbeiten conditio sine qua non zur Ausführung genauer Diffusionsmessungen. Dies gilt in gleichem Masse für Messungen in organischen Flüssigkeiten wie in wässerigen. Bei den organischen sind indes die begleitenden Schwierigkeiten viel grösser. Hier tritt nämlich Wasser als Verunreinigung auf, und nach dem in unserer Abhandlung S. 337 Mitgeteilten betreffs der hygroskopischen Eigenschaften sorgfältigst getrockneter organischer Flüssigkeiten und der Empfindlichkeit der interferometrischen Analyse gegen Spuren Wasser, liegt es auf der Hand, dass infolge dieser Verhältnisse die Diffusionsmessungen völlig misslingen, falls nicht besondere Fürsorgen getroffen werden. Diese Schwierigkeiten sind auch die Ursache, dass die bei diesen Messungen erreichte Genauigkeit derjenigen bei wässerigen Lösungen nachsteht.

---

[1] Journ. Chem. Soc. **93**, 366 (1908).
[2] Chem.-Ztg. **36**, 1417 (1921).
[3] Zeitschr. f. physik. Chemie **82**, 271 (1913).
[4] Vgl. Fussnote 1 auf S. 412.
[5] Bull. Soc. Chim. Belg. **27**, 334 (1913).
[6] Siehe unsere vorstehende Abhandlung.

9. Ausserdem aber tritt hier noch folgende Komplikation auf: Die als Schmiermittel verwendete Phosphorsäure muss völlig von der Luft abgeschlossen sein, da dieselbe während der Versuche Feuchtigkeit anziehen würde. Infolgedessen würde nicht nur Wasser zu den diffundierenden Flüssigkeiten gelangen, sondern die Diffusionszylinder würden nicht mehr schliessen. Zur Umgehung dieses Übelstandes wurde die Phosphorsäure an dem inneren sowohl wie an dem äusseren Rande der Platten von einem möglichst breiten Rande Vaselin abgegrenzt.

Die Vorbereitung der Versuche, sowie das Aufstellen des Diffusiometers nimmt infolge dieser Kauteln viel Zeit (etwa einen Tag) in Anspruch.

Es wurden bei verschiedenen Temperaturen in dem Intervall 0—51° Messungen ausgeführt.

A. Die Materialien.

10. Über die Darstellung, Art und Weise des Aufhebens des Tetrachlor- und Tetrabromäthans siehe man S. 408 ff. Bei den definitiven Versuchen benutzte man ausschliesslich Präparat II des Tetrachloräthans (vgl. S. 413). Die Lösung, mit welcher die unteren Bohrungen beschickt wurden, wurde durch Einwägen in die Fläschchen *B* (Fig. 5) in der auf S. 345 beschriebenen Weise[1]) hergestellt. Die erhaltene Konzentration war somit nicht bei allen Messungen die gleiche, aber die Differenzen waren sehr gering. In die Fläschchen *B* gab man nach dem Einwägen stets eine geringe Menge wasserfreier Phosphorsäure.

11. Zur Darstellung dieses Präparates wurde eine verdünnte Säure (Merck) eingedampft und sodann in einer Platinschale während einigen Tagen auf 160° erhitzt. Trat dabei eine geringe Braunfärbung ein, so entfernte man dieselbe durch Zusatz einiger Tropfen rauchender Salpetersäure.

Das zum Reinigen der Platten benutzte Benzol war aus reinstem Benzol durch Destillation hergestellt. Es wurde über wasserfreier Phosphorsäure aufbewahrt.

B. Ausführung der Versuche.

12. Die nunmehr folgende Beschreibung der Ausführung der Versuche gilt ausschliesslich für Messungen bei Temperaturen von 15—25°.

[1]) Vgl. über die benutzten Gewichte usw. S. 382; die Wägungen wurden auf das Vakuum reduziert. Man öffnete die Fläschchen *B* vor dem Wägen während eines Augenblicks, zwecks Ausgleichs des Luftdruckes.

Die Änderungen des Verfahrens, die bei anderen Temperaturen anzubringen waren, werden wir später erörtern.

Für die Temperaturmessung gilt stets das auf S. 383 Mitgeteilte.

Nachdem die Platten sorgfältigst mittels Alkohol, Äther und schliesslich mit Benzol gereinigt sind, bringt man an die Ränder der oberen bzw. unteren Fläche der Platte **0** und **1** (sowohl längs der Peripherie als um die zentralen Ringe herum) einen schmalen Rand Vaselin. Nachdem diese Platten zentrisch aufeinandergelegt sind, und unter dem Drucke der Hand um die zentrale Achse übereinander hin- und hergedreht sind, bilden diese Fettränder zwei völlig schliessende Ringe von etwa 1 cm Breite.

Die Menge Vaselin soll gerade hierzu genügen. Es stellte sich während der Versuche heraus, dass die Distanz zwischen den Diffusionszylindern und dem inneren bzw. äusseren Rande der Platten (2·3 bzw. 1·6 cm) für diesen Verschluss etwas zu gering war. Speziell im Anfang der Versuche misslangen denn auch mehrere Messungen infolge der Verunreinigung des Tetrachloräthans mit Vaselin, oder auch dadurch, dass infolge ungenügenden Verschlusses der Diffusionszylinder die Lösung nach aussen geflossen war.

Es ist also sehr wichtig, diese Distanzen wenigstens zu 3 cm zu nehmen.

13. Folgenderweise bringt man sodann die Phosphorsäure zwischen die Platten und die Vaselinringe: Man füllt die Diffusionsbohrungen der Platte **1** teilweise mit Phosphorsäure (sodann sofort verschliessen mit Kautschukpfropfen!), bringt die beiden Platten unter eine Glasglocke, die man mittels der Ölpumpe von Gaede schnell evakuiert. Die Luft, welche sich zwischen den Platten befindet, entweicht durch die Säure; der Vaselinrand bleibt hierbei gut schliessend. Sobald Luftblasen nicht mehr entweichen, lässt man trockene Luft in die Glocke einströmen. Infolgedessen füllt sich der ganze Raum zwischen den Platten, bis auf ganz kleine Stellen, mit Säure. Dreht man die Platten vorsichtig einige Male um die Achse übereinander, so vereinigen sich diese leeren Stellen zu einem Rande, der dem Vaselinrand entlang läuft[1]).

In ganz derselben Weise bringt man die folgenden Platten bis einschliesslich **4** einzeln auf die vorangehenden, wobei nun ausser den Diffusionszylindern auch die engen Bohrungen mit Phosphorsäure gefüllt werden. Sodann entfernt man die Säure aus den Diffusions-

[1]) Die Grenzlinie zwischen der Phosphorsäure und dem Vaselin lässt sich bequem mittels einer unter die Platten gebrachten elektrischen Lampe sichtbar machen.

zylindern mittels einer Pipette und reinigt deren Wände mit Baumwolle, welche um einen Holzstift gewickelt ist.

14. Während dieser Manipulation wird fortdauernd ein ziemlich schneller Strom scharf getrockneter Luft (H_2SO_4, P_2O_5) in die Diffusionszylinder geblasen[1]). Einleiten getrockneter Luft ist absolut notwendig; nimmt nämlich die mit einer dünnen Phosphorsäureschicht bedeckte Wand Wasserdampf auf, so wird dies später an das Tetrachloräthan abgegeben und die betreffende Bestimmung misslingt.

Die getrockneten Diffusionszylinder werden sofort mittels Kautschukpfropfen verschlossen. Sodann dreht man vorsichtig in der auf S. 385 beschriebenen Weise die Platte **1** einige Male hin und her über die Grundplatte.

15. Das Einfüllen der Lösung wird in derselben Art und Weise ausgeführt, wie es bei den Untersuchungen am Kaliumchlorid beschrieben wurde (vgl. S. 385). Die Pipette (Inhalt 13 ccm), mittels welcher die Lösung aus der Vorratsflasche (Fig. 3, *B*, S. 346) in den Apparat gebracht wird, erhitzt man vor dem Gebrauch und leitet dabei trockene Luft durch dieselbe. Auch während des Abkühlens der Pipette lässt man trockene Luft durchströmen. Man verbindet ein enges Röhrchen mit der Ausflussöffnung der Pipette und füllt dieselbe aus der Flasche *B* in derselben Weise (und zwar ganz!), wie es auf S. 345 für die kleinen Pipetten *J* beschrieben wurde. Sodann entfernt man das enge Röhrchen und lässt die ersten Tropfen fortfliessen. Die untere Diffusionsschicht wird möglichst schnell durch Drehen der betreffenden Platten abgedeckt. Luftblasen bleiben bei organischen Flüssigkeiten nicht an den Wänden der Diffusionszylinder hängen.

16. Der weitere Gang des Versuches ist der gleiche wie bei wässerigen Lösungen (vgl. S. 385); die Phosphorsäure ersetzt hier das Vaselin. Die Reinigung erfolgt auch hier mittels Baumwolle, unter fortwährendem Einleiten von trockener Luft. Man schliesse die Diffusionszylinder stets möglichst schnell.

17. Das Einfüllen des Lösungsmittels geschieht in anderer Weise als bei wässerigen Lösungen. Man bringt auf die obere Fläche der Platte **4** sowie auf die untere Fläche der Deckplatte Vaselinränder. Beide Platten bedeckt man möglichst schnell mit einer dünnen Schicht Phosphorsäure (wobei zu beachten ist, dass speziell die Glasoberfläche um die Diffusionsbohrungen herum bedeckt wird) und legt dieselben sofort aufeinander. Durch Drehen, unter geringem Druck auf die

[1]) Zwischen dem P_2O_5 und den Zylindern befindet sich ein mit Baumwolle gefülltes Röhrchen.

Deckplatte, lässt sich die zwischen den Platten vorhandene Luft entfernen, während gleichzeitig hierdurch die Vaselinränder schliessend gemacht werden. Auch bei diesen Manipulationen ist darauf zu sehen, dass Vaselin nirgends zu nahe an die Diffusionszylinder gelangt.

Man reinigt nunmehr die Bohrungen der Deckplatte, verschliesst sie mittels Pfropfen und dreht sie dann über die Diffusionszylinder. Diese werden mittels einer Pipette von 28 ccm Inhalt (welche in ganz derselben Weise vorbehandelt wurde, wie oben angegeben ist, und welche sodann aus der Vorratsflasche gefüllt wurde in der auf S. 345 für die kleinen Pipetten beschriebenen Weise) mit Tetrachloräthan gefüllt, bis die Flüssigkeit gerade unten in den engen Bohrungen der Deckplatte steht. Man verschliesse diese sofort mittels Pfropfen, die man durch Deckgläschen ersetzt. Diese Gläschen sind in der Mitte mit Phosphorsäure, an den Rändern mit Vaselin bestrichen. Der Verschluss der Bohrungen wird also mittels Phosphorsäure erzielt.

18. Die Aufstellung des Diffusiometers, das Ingangbringen und Unterbrechen des Versuches wird ganz in derselben Weise ausgeführt, wie es bei den Versuchen an wässerigen Lösungen beschrieben wurde (vgl. S. 385 ff). Die Zeit des Vorwärmens im Thermostaten betrug 10 bis 12 Stunden.

19. Die Manipulationen beim Auspipettieren der Lösungen nach der Diffusion waren im grossen und ganzen dieselben, wie bereits früher (vgl. S. 386) beschrieben wurde. Indes war hier darauf zu achten, dass die Berührung der Lösungen mit der Luft eine möglichst kurze war. Beim Homogenmachen der Lösungen mittels des früher beschriebenen Rührers (S. 387) wurde einer Berührung mit der Luft vorgebeugt, indem man über das Röhrchen des Rührers ein dünnes Kautschukröhrchen zog, das die Bohrung der Platte völlig abschloss. Die homogenen Lösungen wurden in die Pipetten J (2 ccm Inhalt) gesaugt, die in der früher beschriebenen Weise getrocknet und mit trockener Luft gefüllt waren.

20. Die interferometrische Analyse der Lösung erfolgt hier (im Gegensatz zu dem bei wässerigen Lösungen befolgten Verfahren) durch Benutzung einer Eichkurve. Die Schwierigkeiten, welche bei diesen Stoffen bei langem Aufbewahren von Lösungen vollkommen konstanter Konzentration auftreten, lassen sich nämlich kaum umgehen.

21. Das Einwägen der Lösungen zur Bestimmung der Eichkurve wurde in der auf S. 345 und 414 beschriebenen Weise vorgenommen. Aus Vorversuchen hatte sich ergeben, das bei Lösungen des Tetrabromäthans im Tetrachloräthan jedesmal nach etwa 150 Trommelteilen ein

scheinbares Verspringen des zentralen Bandes eintritt. Bei der Berechnung der Kurve wurde die hierfür erforderte Korrektion (21·0 Skalenteile) in Rechnung gezogen.

Aus den an sieben Lösungen[1]) (zwischen 0·1 und 0·7%) vorgenommenen Messungen berechneten wir nach der Methode der kleinsten Quadrate folgende Interpolationsformel, die die Konzentration c als Funktion der korrigierten Anzahl Skalenteile n darstellt:

$$c = 0{\cdot}9772n - 0{\cdot}0000523n^2. \tag{1}$$

Hierin ist c ausgedrückt in Tausendstel Gewichtsprozenten (Anzahl mg $C_2H_2Br_4$ pro 100 g Lösung). Tabelle 1 enthält die Resultate der Messungen, sowie auch die Abweichungen zwischen den eingewogenen und den mittels der Interpolationsgleichung berechneten Konzentrationen. Ferner enthält dieselbe die Ergebnisse von drei später ausgeführten Kontrollmessungen.

Tabelle 1.

c (eingewogen) in Tausendstel Prozent	n		n (Mittel)	c [aus Gleichung (1)] in Tausendstel Prozent	Δ
	I.	II.			
125·6	131·0	129·2	130·1	126·2	+0·6
149·0	155·3	154·3	154·8	150·0	+1·0
292·5	304·5	303·1	303·8	292·0	−0·5
320·8	332·9	333·6	333·3	319·9	−0·9
469·9	493·9	494·1	494·0	470·0	+0·1
540·9	571·9	570·9	571·4	541·3	+0·4
716·6	764·8	764·3	764·6	716·6	±0·0
227·6	236·2	236·1	236·2	227·9	+0·3
452·6	474·9	474·2	474·6	452·0	−0·6
494·3	520·3	519·9	520·1	494·1	−0·2

22. Bei der Analyse der verschiedenen Diffusionsschichten verfuhr man folgenderweise: die Küvette auf der rechten Seite des Interferometers füllte man mit reinem Tetrachloräthan, der Vorratsflasche entnommen. Die geringe Änderung des Brechungsindex dieser Vergleichsflüssigkeit infolge von Wasseraufnahme während der Dauer der Messungen, kontrollierte man, indem man am Anfang, am Ende und ein- oder zweimal während derselben den Nullpunkt bestimmte (Tetrachloräthan aus der Vorratsflasche auch in der linken Küvette). Die Analyse der zwölf Lösungen nahm einschliesslich der drei bis vier

[1]) An jeder Lösung wurden zwei unabhängige Bestimmungen vorgenommen. Auch der Nullpunkt wurde jedesmal aufs neue ermittelt.

Nullpunktbestimmungen 8 Stunden in Anspruch, da für jede Analyse (einschliesslich der damit verbundenen Reinigung und Trocknung der Küvette) etwa $^1/_2$ Stunde erforderlich war. Bei jeder Analyse wurde der zugehörige Nullpunkt in Rechnung gebracht.

C. Berechnung der Diffusionskonstante.

23. In den Diffusionsgleichungen bedeuten die Konzentrationen stets Volumkonzentrationen. Die Zusammensetzung unserer, durch Einwägung hergestellten Lösungen, somit auch die Resultate der Interferometermessungen sind aber in Gewichtsprozenten ausgedrückt. Handelt es sich um äusserst verdünnte Lösungen, so ist es meistens überflüssig, Gewichtsprozente auf Volumprozente umzurechnen. Man erhält nämlich für das Verhältnis der Konzentrationen in den verschiedenen Schichten sehr annähernd dasselbe Resultat. Soll aber die auf S. 390 erörterte Korrektion angebracht werden, so ist es, wie eine einfache Berechnung ergibt, notwendig, nach Volumprozenten zu rechnen. Wir haben somit sämtliche Konzentrationen auf Volumprozente reduziert. Dazu war es nötig, die Dichten der Lösungen zu ermitteln. Die betreffenden Messungen bei Temperaturen zwischen 0° und 50° werden wir später, im 4. Kapitel S. 444 besprechen. Aus den Ergebnissen derselben lassen sich folgende Gleichungen ableiten, in welchen die Dichten als Funktion der Konzentration c (in Gewichtsprozenten) ausgedrückt sind, und zwar bei den Temperaturen, bei welchen die Diffusionsmessungen ausgeführt wurden.

a) $0{\cdot}4^\circ$: $d = 1{\cdot}6253 + 0{\cdot}0075^5 c$;

b) $7{\cdot}7^\circ$: $d = 1{\cdot}6139 + 0{\cdot}0075\ c$;

c) $15{\cdot}0^\circ$: $d = 1{\cdot}6026 + 0{\cdot}0074^5 c$;

d) $25{\cdot}0^\circ$: $d = 1{\cdot}5869 + 0{\cdot}0074\ c$;

e) $35{\cdot}6^\circ$: $d = 1{\cdot}5704 + 0{\cdot}0073^5 c$;

f) $51{\cdot}2^\circ$: $d = 1{\cdot}5461 + 0{\cdot}0072^8 c$.

24. Die auf S. 390 erörterte Korrektion für die gefundene Konzentration der Schichten wurde derweise angebracht, dass jede Konzentration mit $^1/_4$ der Gesamtabweichung erhöht (oder erniedrigt) wurde. Man fand nämlich bei diesen Messungen manchmal scheinbar eine zu geringe Gesamtkonzentration, wahrscheinlich infolge einer Wasserabsorption.

25. Wie bei den Bestimmungen in wässerigen Lösungen berechnete man die Werte $x = \frac{h^2}{4Dt}$ mittels Interpolationsgleichungen.

Die in den Versuchen auftretenden relativen Konzentrationen lagen nicht allein in dem auf S. 389 wiedergegebenen Teile der Stefan-Kawalkischen Tabellen, sondern für einen grossen Teil auch in demjenigen, welcher in Tabelle 2 aufgenommen ist.

Tabelle 2.

x	Relative Konzentration a der Schichten			
	4	3	2	1
0·1296	1284	1972	2994	3751
0·1444	1135	1896	3049	3921
0·1600	996	1816	3097	4088
0·1936	755	1660	3172	4411
0·2304	563	1504	3217	4716

Die aus diesen Zahlenwerten berechneten Interpolationsgleichungen lauten:

$$4.\ 10000x = 1296 + 0{\cdot}99\ (1284 - a) + 0{\cdot}785 \times 10^{-6}\,(1284 - a)^3;$$

$$3.\ 10000x = 2304 - 2{\cdot}465\,(a - 1504) + 0{\cdot}679 \times 10^{-3} \times (a - 1504)^2;$$

$$2.\ 10000x = 1444 + 3{\cdot}24\ \ (a - 3049) + 0{\cdot}398 \times 10^{-6}\,(a - 3049)^4;$$

$$1.\ 10000x = 1296 + 0{\cdot}854\,(a - 3751) + 0{\cdot}115 \times 10^{-3}\,(a - 3751)^2 + 0{\cdot}087 \times 10^{-6}\,(a - 3751)^3.$$

Unsere Tabelle 3 zeigt, welche Übereinstimmung zwischen den berechneten und den der Tabelle entnommenen Werten von x besteht.

Tabelle 3.

10000 x (aus Tabelle 2)	10000 x, aus der Formel berechnet							
	4	Δ	3	Δ	2	Δ	1	Δ
1296	1296·0	± 0·0	1299·1	+ 3·1	—	—	1296·0	± 0·0
1444	1446·1	+ 2·1	1442·0	— 2·0	1444·0	± 0·0	1545·1	+ 1·1
1600	1599·9	— 0·1	1601·0	+ 1·0	1601·6	+ 1·6	1600·2	+ 0·2
1936	1935·8	— 0·2	1936·0	± 0·0	1933·6	— 2·4	1934·7	— 1·3
2304	2304·0	± 0·0	2304·0	± 0·0	2305·3	+ 1·3	2305·4	+ 1·4

Wegen der Ausdehnung des Glases war für höhere Temperaturen für h ein grösserer Wert in Rechnung zu bringen. So wurden folgende Werte benutzt:

bei 0°, 8°, 15° und 25° $\frac{h^2}{4} = 0{\cdot}2371$;

bei 35° $= 0{\cdot}2372$;

bei 50° $= 0{\cdot}2373$.

D. Messungen bei Null Grad.

26. Der Diffusionsthermostat wurde folgenderweise während mehrerer Wochen auf 0·4° gehalten: Ein grosser, doppelwandiger Holzkasten (70 × 70 × 96 cm) war mittels eines gleichfalls doppelwandigen Deckels verschlossen. Der Raum (12 cm) zwischen den Wänden des Kastens sowohl wie des Deckels war mit Sägemehl gefüllt. Die Wände wurden mit Zink ausgekleidet. Den Kasten hielten wir fortdauernd mit zerstossenem Eis gefüllt. Das Beifüllen fand drei bis viermal pro 24 Stunden statt.

Zwischen dem Eise befand sich Wasser bis $^3/_4$ der Höhe des Kastens. Eine elektrisch getriebene Rotationspumpe, welche direkt auf die Achse des Motors geschaltet war, pumpte das Wasser aus dem Kasten durch den Diffusionsthermostaten und wieder zurück. Das zurückkehrende Wasser, dessen Temperatur etwa 0·5° war, wurde auf die Eismasse aufgespritzt, während das Rohr, das den Kasten mit dem Thermostaten verband, wenig unterhalb der Oberfläche des Wassers lag. Die Öffnung dieses Rohres war von einem Metallsieb umgeben, so dass Eisstücke nicht in das Rohr gelangen konnten. In dieser Weise war es möglich, die Temperatur während eines Versuches, der etwa 5 Tage dauerte, bis auf 0·08° konstant zu halten. Die im Diffusionsthermostaten herrschende Temperatur ergab sich zu 0·44° ± 0·04°.

27. Die Verwendung der bisher benutzten Phosphorsäure (vgl. S. 414) war anfangs Ursache zahlreicher Fehlversuche. Dieselbe kristallisierte nämlich jedesmal während der langdauernden Versuche; infolgedessen liessen sich die Platten nicht mehr gegeneinander verschieben. Versuche, diesem Übelstande abzuhelfen, durch Verwendung einer etwas weniger konzentrierten Säure, deren Schmelzpunkt somit niedriger lag, scheiterten.

Wir vergrösserten nunmehr die Viskosität der Säure um ein geringes; infolgedessen liess sich die Kristallisationsgeschwindigkeit so weit herabsetzen, dass dieselbe innerhalb der Versuchszeit nicht mehr merkbar war. Zu diesem Zwecke erhitzten wir die Phosphorsäure in einer Platinschale während 48 Stunden auf 180°. Es bildet sich infolgedessen ein bei 0° stark viskoses Gemisch von Ortho- und Pyrophosphorsäure. Kurz vor der Verwendung wurde dies dann noch zur grösseren Sicherheit während längerer Zeit erwärmt zwecks Zerstörung etwa vorhandener Kerne.

28. Da auch die Vorratsflasche des Tetrachloräthans, sowie die Füllflasche, in welcher sich die Lösung befand, eine gewisse Menge

dieser Phosphorsäure enthielt, erwärmten wir auch diese Flaschen vor den Versuchen im Wasserbad auf 60°, um Kerne zu zerstören. Beim Abkühlen wurde dann trockene Luft zugelassen. Nach längerem Gebrauch griff die Säure die Platinschale an, so dass sich in der Säure gelbe Platinverbindungen lösten. Diese liessen sich entfernen durch Zusatz einer sehr geringen Menge Vaselin. Beim nachfolgenden Erhitzen auf 180° trat Reduktion der Platinverbindungen ein: metallisches Platin schlug sich auf die Wände der Schale nieder.

29. Bei Verwendung des in dieser Weise hergestellten Schmiermittels ist der Widerstand, den die Platten beim Drehen bieten, bei Null Grad ziemlich bedeutend. Ausserdem ist auch die Viskosität des Öls der Zylinder im Diffusionsapparat viel grösser geworden als bei Zimmertemperatur. Infolgedessen war es nötig, einen ziemlich hohen Druck (etwa 9 Atm.) auf den Stempel (Fig. 2, S. 367) auszuüben. Als Abschlussmittel an den Rändern der Platten benutzten wir Vaselin, dem eine geringe Menge Paraffinöl zugesetzt worden war.

30. Während nun die Vorbereitung des Diffusiometers genau nach dem allgemeinen Arbeitsverfahren ausgeführt werden konnte, waren in der Art und Weise des Füllens einige Änderungen anzubringen. In die engen Bohrungen der Platten **2**, **3** und **4** gab man eine ziemlich bedeutende Menge des Lösungsmittels, um sicher zu sein, dass beim Zusammenziehen der Lösung die untere Schicht der Diffusionsbohrungen dennoch ganz gefüllt bleiben würde. Nun genügte aber der Inhalt der Bohrungen der Deckplatte (obwohl deren Diameter grösser war als der der Bohrungen in den Platten **2**, **3** und **4**) nicht zur Kompensation der Zusammenziehung des Tetrachloräthans. Deshalb legten wir auf die Deckplatte über die sich darin befindlichen Öffnungen drei, 1 cm starke flachgeschliffene Glasscheibchen, in denen Löcher von 0·6 cm Diameter eingebohrt waren. Eine Schicht Phosphorsäure, mit einem Vaselinrand versehen, wurde dabei als Abschlussmittel benutzt. In dieser Weise wurden die Kanäle in den Platten **2**, **3** und **4** verlängert. Auf diese Glasscheibchen legte man Deckgläschen als Verschluss.

31. Das Füllen des Apparates wurde im Kellerraum bei etwa 10° ausgeführt. Die obengenannten Deckgläschen legt man nicht sofort vollkommen schliessend auf die Glasplatten, damit beim Zusammenziehen des Tetrachloräthans eine Luftverdünnung in den engen Bohrungen vermieden wird. Erst nachdem das Diffusiometer während mehrerer Stunden im Thermostaten gestanden und ungefähr die Temperatur derselben angenommen hat, öffnete man denselben einen Augenblick und drückte die Deckgläschen fest auf die Glasplatten.

Tabelle 4.

$t = 4{\cdot}861$. $C_0 = 0{\cdot}06787$. $p = 241:156:75:323$. $\vartheta = 0{\cdot}43^\circ$. $\Delta = \pm 0{\cdot}08^\circ$.

	Schicht	Konzentration	Korr.	x	D	pD	$\overline{D}$
A	4	0·00673	996	1600	0·305	73·51	
$S = 0{\cdot}06775$	3	0·01225	1810	1613	0·302	47·11	**0·304**
	2	0·02094	3090	1578	0·309	23·18	
	1	0·02783	4104	1616	0·302	97·55	
B	4	0·00672	990	1608	0·303	73·02	
$S = 0{\cdot}06786$	3	0·01224	1804	1626	0·300	46·80	**0·302**
	2	0·02106	3104	1626	0·300	22·50	
	1	0·02784	4102	1614	0·302	97·50	
C	4	0·00676	991	1607	0·304	73·26	
$S = 0{\cdot}06799$	3	0·01233	1812	1609	0·303	47·27	**0·303**
	2	0·02094	3081	1548	0·315	23·63	
	1	0·02796	4116	1629	0·299	96·58	

Tabelle 5.

$t = 4{\cdot}121$. $C_0 = 0{\cdot}06787$. $p = 241:156:75:323$. $\vartheta = 0{\cdot}46^\circ$. $\Delta = \pm 0{\cdot}09^\circ$.

	Schicht	Konzentration	Korr.	x	D	pD	$\overline{D}$
A	4	0·00524	771	1910	0·301	72·54	
$S = 0{\cdot}06788$	3	0·01142	1682	1887	0·305	47·58	**0·302**
	2	0·02159	3181	1982	0·290	21·75	
	1	0·02963	4366	1885	0·305	98·52	
C	4	0·00517	776	1902	0·303	73·02	
$S = 0{\cdot}06747$	3	0·01141	1697	1854	0·310	48·36	**0·305**
	2	0·02143	3173	1940	0·297	22·28	
	1	0·02946	4355	1873	0·307	99·16	

Tabelle 6.

$t = 4{\cdot}214$. $C_0 = 0{\cdot}06887$. $p = 241:156:75:323$. $\vartheta = 0{\cdot}42^\circ$. $\Delta = \pm 0{\cdot}08^\circ$.

	Schicht	Konzentration	Korr.	x	D	pD	$\overline{D}$
A	4	0·00540	802	1861	0·302	72·78	
$S = 0{\cdot}06838$	3	0·01155	1695	1858	0·303	47·27	**0·303**
	2	0·02154	3145	1789	0·314	23·55	
	1	0·02989	4357	1875	0·300	96·90	
B	4	0·00548	796	1870	0·301	72·54	
$S = 0{\cdot}06809$	3	0·01175	1706	1834	0·307	47·89	**0·303**
	2	0·02176	3160	1863	0·302	22·65	
	1	0·02988	4338	1855	0·303	97·87	
C	4	0·00540	801	1863	0·302	72·78	
$S = 0{\cdot}06839$	3	0·01163	1706	1834	0·307	47·89	**0·304**
	2	0·02151	3140	1766	0·319	23·76	
	1	0·02985	4353	1871	0·301	97·22	

32. Die Resultate der Messungen bei Null Grad sind in den Tabellen 4, 5 und 6 zusammengefasst. Die Bedeutung des in diesen und den folgenden Tabellen benutzten Symbole ist die auf S. 391 mitgeteilte. Sämtliche Konzentrationen sind ausgedrückt in Normalitäten ($C = 12{\cdot}005$; $H = 1{\cdot}008$; $Br = 79{\cdot}92$). C_0 ist die Anfangskonzentration der Schicht **1**.

E. Messungen bei 8°.

33. Die Temperatur des Hilfsthermostaten (vgl. S. 372) wurde folgenderweise auf etwa 8° gehalten: In den S. 421 beschriebenen Holzkasten legten wir ein langes, weites Metallrohr, das spiralförmig aufgerollt war. Dieses wurde von dem Wasser der städtischen Leitung durchströmt. Sodann durchströmte das Wasser zwei Metallrohre, die sich, ebenfalls spiralförmig aufgerollt, im Hilfsthermostaten befanden. In dieser Weise lässt sich bei Einschaltung eines Präzisionshahnes (vgl. S. 383) die Temperatur während beliebig langer Zeit genau regulieren, d. h. innerhalb weniger Hundertstel Grad auf 8° konstant halten.

Als Schmiermittel verwendeten wir die oben (S. 421) beschriebene, teilweise entwässerte Phosphorsäure.

Als Abschlussmittel benutzten wir Vaselin.

Beim Füllen des Diffusiometers waren die Fürsorgen dieselben als bei 0°. Der Druck auf den Stempel betrug 4 Atm. Die Tabellen 7, 8 und 9 enthalten die Versuchsresultate.

Tabelle 7.

$t = 3{\cdot}974$. $C_0 = 0{\cdot}06843$. $p = 241:156:75:323$. $\vartheta = 7{\cdot}70°$. $\Delta = \pm 0{\cdot}04°$.

	Schicht	Konzentration	Korr.	x	D	pD	$\overline{D}$
	4	0·00664	950	1656	0·360	86·76	
A	3	0·01252	1810	1613	0·370	57·72	**0·364**
$S = 0{\cdot}06898$	2	0·02142	3111	1651	0·361	27·08	
	1	0·02840	4129	1640	0·364	117·57	
	4	0·00649	940	1668	0·358	86·28	
B	3	0·01236	1797	1640	0·364	56·78	**0·360**
$S = 0{\cdot}06867$	2	0·02133	3108	1640	0·364	27·30	
	1	0·02849	4154	1664	0·359	115·96	
	4	0·00649	943	1665	0·358	86·28	
C	3	0·01246	1815	1603	0·372	58·03	**0·363**
$S = 0{\cdot}06858$	2	0·02127	3102	1619	0·369	27·67	
	1	0·02836	4139	1650	0·362	116·93	

Tabelle 8.

$t = 4{\cdot}008$. $C_0 = 0{\cdot}06843$. $p = 241:156:75:323$. $\vartheta = 7{\cdot}69^\circ$. $\Delta = \pm 0{\cdot}04^\circ$.

	Schicht	Konzentration	Korr.	x	D	pD	$\bar{D}$
A $S = 0{\cdot}06856$	4	0·00667	970	1631	0·363	87·48	**0·363**
	3	0·01234	1798	1638	0·361	56·32	
	2	0·02120	3094	1591	0·371	27·83	
	1	0·02835	4138	1649	0·363	117·25	
B $S = 0{\cdot}06865$	4	0·00669	969	1632	0·363	87·48	**0·359**
	3	0·01220	1776	1673	0·354	55·22	
	2	0·02129	3103	1622	0·365	27·38	
	1	0·02847	4152	1662	0·356	114·99	
C $S = 0{\cdot}06871$	4	0·00667	965	1637	0·361	87·00	**0·360**
	3	0·01236	1796	1642	0·360	56·16	
	2	0·02128	3099	1608	0·368	27·60	
	1	0·02840	4140	1651	0·358	115·63	

Tabelle 9.

$t = 4{\cdot}095$. $C_0 = 0{\cdot}06843$. $p = 241:156:75:323$. $\vartheta = 7{\cdot}72^\circ$. $\Delta = \pm 0{\cdot}03^\circ$.

	Schicht	Konzentration	Korr.	x	D	pD	$\bar{D}$
A $S = 0{\cdot}06859$	4	0·00689	1001	1593	0·363	87·48	**0·362**
	3	0·01245	1814	1604	0·361	56·32	
	2	0·02118	3089	1575	0·368	27·60	
	1	0·02807	4096	1608	0·360	116·28	
B $S = 0{\cdot}06843$	4	0·00681	995	1601	0·362	87·24	**0·364**
	3	0·01250	1827	1576	0·367	57·25	
	2	0·02133	3117	1673	0·346	25·95	
	1	0·02779	4061	1572	0·368	118·86	
C $S = 0{\cdot}06852$	4	0·00689	1003	1590	0·364	87·72	**0·362**
	3	0·01241	1810	1608	0·360	56·16	
	2	0·02121	3097	1600	0·362	27·15	
	1	0·02801	4090	1602	0·361	116·60	

F. Messungen bei 15°.

34. Über die Temperaturregulierung siehe S. 383.

Als Schmiermittel kam die ursprüngliche Phosphorsäure zur Verwendung (S. 414). In den Tabellen 10, 11 und 12 findet man die Ergebnisse.

G. Messungen bei 25°.

35. Dieselben geben zu besonderen Bemerkungen nicht Anlass. Die Resultate sind in den Tabellen 13, 14 und 15 verzeichnet.

Tabelle 10.

$t = 4{\cdot}002$. $C_0 = 0{\cdot}06780$. $p = 149:76:55:170$. $\vartheta = 15{\cdot}03^\circ$. $\Delta = \pm 0{\cdot}04^\circ$.

	Schicht	Konzentration	Korr.	x	D	pD	$\bar{D}$
	4	0·00811	1191	1389	0·427	63·62	
A	3	0·01310	1926	1385	0·428	32·53	
$S = 0{\cdot}06796$	2	0·02065	3039	1415	0·419	23·05	**0·427**
	1	0·02610	3844	1377	0·430	73·10	
	4	0·00809	1193	1387	0·427	63·62	
B	3	0·01308	1928	1381	0·429	32·60	
$S = 0{\cdot}06781$	2	0·02058	3035	1385	0·428	23·54	**0·429**
	1	0·02606	3844	1377	0·430	73·10	
	4	0·00817	1199	1381	0·429	63·92	
C	3	0·01314	1933	1372	0·432	32·83	
$S = 0{\cdot}06795$	2	0·02066	3042	1424	0·416	22·88	**0·430**
	1	0·02598	3826	1361	0·435	73·95	

Tabelle 11.

$t = 4{\cdot}207$. $C_0 = 0{\cdot}06780$. $p = 153:76:58:173$. $\vartheta = 15{\cdot}00^\circ$. $\Delta = -0{\cdot}03^\circ$.

	Schicht	Konzentration	Korr.	x	D	pD	$\bar{D}$
	4	0·00864	1252	1325	0·425	65·03	
A	3	0·01346	1963	1314	0·429	32·60	
$S = 0{\cdot}06841$	2	0·02053	3005	1321	0·427	24·77	**0·427**
	1	0·02578	3779	1320	0·427	73·87	
	4	0·00873	1265	1315	0·420	65·64	
B	3	0·01353	1974	1292	0·436	33·14	
$S = 0{\cdot}06840$	2	0·02048	2998	1303	0·436	25·11	**0·432**
	1	0·02566	3763	1306	0·432	74·74	
	4	0·00878	1274	1306	0·432	66·10	
C	3	0·01347	1966	1310	0·430	32·68	
$S = 0{\cdot}06836$	2	0·02049	3001	1311	0·430	24·94	**0·432**
	1	0·02562	3758	1299	0·434	75·08	

Tabelle 12.

$t = 4{\cdot}010$. $C_0 = 0{\cdot}06780$. $p = 149:76:55:170$. $\vartheta = 15{\cdot}00^\circ$. $\Delta = -0{\cdot}02^\circ$.

	Schicht	Konzentration	Korr.	x	D	pD	$\bar{D}$
	4	0·00803	1189	1391	0·425	63·33	
A	3	0·01300	1923	1391	0·425	32·30	
$S = 0{\cdot}06766$	2	0·02049	3027	1380	0·429	23·60	**0·425**
	1	0·02614	3861	1391	0·425	72·25	
	4	0·00810	1201	1379	0·429	63·92	
B	3	0·01302	1926	1385	0·427	32·45	
$S = 0{\cdot}06763$	2	0·02044	3021	1363	0·434	23·87	**0·429**
	1	0·02607	3852	1384	0·427	72·59	
	4	0·00802	1197	1383	0·428	63·77	
C	3	0·01297	1928	1381	0·428	32·53	
$S = 0{\cdot}06741$	2	0·02040	3024	1372	0·431	23·71	**0·428**
	1	0·02602	3852	1384	0·427	72·59	

Tabelle 13.

$t = 2.918$. $C_0 = 0.06724$. $p = 139:80:48:167$. $\vartheta = 24.98^\circ$. $\Delta = \pm 0.03^\circ$.

	Schicht	Konzentration	Korr.	x	D	pD	$\overline{D}$
	4	0.00716	1059	1528	0.532	73.95	
A	3	0.01242	1842	1548	0.525	42.00	**0.529**
$S = 0.06740$	2	0.02083	3091	1581	0.514	24.67	
	1	0.02699	4008	1525	0.533	89.01	
	4	0.00708	1050	1538	0.528	73.39	
B	3	0.01238	1839	1554	0.523	41.84	**0.526**
$S = 0.06729$	2	0.02079	3091	1581	0.514	24.67	
	1	0.02704	4020	1536	0.529	88.34	
	4	0.00696	1041	1548	0.525	72.98	
C	3	0.01237	1845	1542	0.527	42.16	**0.525**
$S = 0.06708$	2	0.02079	3098	1605	0.506	24.29	
	1	0.02696	4016	1532	0.530	88.51	

Tabelle 14.

$t = 3.194$. $C_0 = 0.06724$. $p = 149:76:55:170$. $\vartheta = 24.98^\circ$. $\Delta = -0.01^\circ$.

	Schicht	Konzentration	Korr.	x	D	pD	$\overline{D}$
	4	0.00787	1175	1405	0.528	78.67	
A	3	0.01288	1920	1396	0.532	40.43	**0.530**
$S = 0.06712$	2	0.02034	3029	1386	0.536	29.48	
	1	0.02603	3875	1404	0.529	90.10	
	4	0.00787	1177	1403	0.529	78.82	
B	3	0.01279	1909	1427	0.534	39.82	**0.528**
$S = 0.06706$	2	0.02034	3032	1395	0.532	29.26	
	1	0.02606	3882	1410	0.527	89.76	
	4	0.00787	1181	1399	0.531	79.12	
C	3	0.01277	1910	1415	0.525	39.90	**0.529**
$S = 0.06693$	2	0.02025	3023	1369	0.542	29.81	
	1	0.02604	3885	1413	0.525	89.42	

Tabelle 15.

$t = 2.977$. $C_0 = 0.06724$. $p = 139:80:48:167$. $\vartheta = 24.99^\circ$. $\Delta = -0.02^\circ$.

	Schicht	Konzentration	Korr.	x	D	pD	$\overline{D}$
	4	0.00734	1076	1509	0.528	73.39	
A	3	0.01271	1874	1485	0.536	42.88	**0.531**
$S = 0.06767$	2	0.02082	3080	1545	0.516	24.47	
	1	0.02680	3970	1490	0.535	89.35	
	4	0.00727	1072	1513	0.526	73.11	
B	3	0.01261	1866	1501	0.531	42.48	**0.528**
$S = 0.06748$	2	0.02077	3081	1548	0.515	24.72	
	1	0.02683	3981	1500	0.531	88.68	
	4	0.00740	1075	1510	0.528	73.39	
C	3	0.01269	1862	1508	0.528	42.24	**0.528**
$S = 0.06793$	2	0.02086	3076	1531	0.520	24.96	
	1	0.02698	3987	1505	0.529	88.34	

H. Messungen bei 35°.

36. Die Temperaturregulierung fand statt wie bei 25°. Zur Vergrösserung der Viskosität des Schmiermittels wurde die Phosphorsäure während ³/₄ Stunden auf etwa 360° erhitzt, bis die Gasentwicklung aufgehört und sich ein Gemisch von Meta- und Pyrosäure gebildet hatte. Als Abschlussmittel lässt sich Vaselin bei dieser Temperatur nicht verwenden. Bei den definitiven Versuchen benutzten wir ein Gemisch von 30 g Wachs, 20 g Lanolin, 25 g Vaselin. Zwar zersetzt sich dieses Gemisch bei 35° in Berührung mit Phosphorsäure, was sich zeigt in dem Auftreten brauner Ringe, die sich an der Trennungslinie zwischen den Platten bilden[1]). Diese Zersetzung ist indes nicht so stark, dass die Produkte derselben durch die Phosphorsäure in die Diffusionszylinder hineindiffundieren, oder dass der Abschluss ungenügend würde. Während des Montierens und Füllens des Diffusiometers setzten wir es jedesmal zwischen den verschiedenen Manipulationen in einen grossen, auf 35° erwärmten Wassertrockenschrank. Dies bezweckte:

1. Drehung der Platten zu ermöglichen, da das Schmiermittel bei Zimmertemperatur zu viskös ist.
2. Vermeidung der starken Ausdehnung der Flüssigkeiten, welche eintreten würde, wenn das Diffusiometer von Zimmertemperatur auf die Temperatur des Thermostaten (35°) gebracht würde.
3. Verkürzung der Zeit des Vorwärmens im Diffusionsthermostaten.

Die Tabellen 16, 17 und 18 enthalten die Versuchsergebnisse.

Tabelle 16.

$t = 2.455$. $C_0 = 0.06659$. $p = 139:80:45:167$. $\vartheta = 35.62°$. $\Delta = +0.04°$.

	Schicht	Konzentration	Korr.	x	D	pD	$\overline{D}$
	4	0.00736	1078	1507	0.641	89.10	
A	3	0.01254	1857	1519	0.636	50.88	**0.639**
$S = 0.06730$	2	0.02055	3059	1476	0.654	31.39	
	1	0.02685	4005	1522	0.635	106.05	
	4	0.00726	1080	1505	0.642	89.24	
B	3	0.01243	1856	1520	0.636	50.88	**0.640**
$S = 0.06687$	2	0.02055	3076	1532	0.631	30.29	
	1	0.02663	3988	1506	0.642	107.21	
	4	0.00725	1076	1509	0.640	88.96	
C	3	0.01248	1861	1511	0.639	51.12	**0.640**
$S = 0.06693$	2	0.02039	3049	1444	0.669	32.11	
	1	0.02681	4013	1529	0.632	105.54	

[1]) Ein Gemisch von Vaselin und Kautschuk, welches sich wahrscheinlich bei 35° gar nicht zersetzt, wäre noch besser.

Tabelle 17.

$t = 2{\cdot}954$. $C_0 = 0{\cdot}06599$. $p = 156:76:60:175$. $\vartheta = 35{\cdot}63^\circ$. $\Delta = +0{\cdot}01^\circ$.

	Schicht	Konzentration	Korr.	x	D	pD	$\overline{D}$
A	4	0·00874	1331	1251	0·642	100·15	
$S = 0{\cdot}06581$	3	0·01310	1992	1259	0·638	48·49	**0·641**
	2	0·01962	2980	1259	0·638	38·28	
	1	0·02435	3697	1251	0·642	112·35	
B	4	0·00889	1331	1251	0·642	100·15	
$S = 0{\cdot}06643$	3	0·01330	1998	1247	0·644	48·94	**0·643**
	2	0·01973	2974	1245	0·645	38·70	
	1	0·02451	3697	1251	0·642	112·35	
C	4	0·00877	1317	1263	0·636	99·22	
$S = 0{\cdot}06630$	3	0·01330	2004	1236	0·650	49·40	**0·640**
	2	0·01973	2978	1254	0·640	38·40	
	1	0·02450	3701	1255	0·640	112·00	

Tabelle 18.

$t = 2{\cdot}681$. $C_0 = 0{\cdot}06599$. $p = 149:76:55:170$. $\vartheta = 35{\cdot}58^\circ$. $\Delta = -0{\cdot}03^\circ$.

	Schicht	Konzentration	Korr.	x	D	pD	$\overline{D}$
A	4	0·00779	1195	1385	0·639	95·21	
$S = 0{\cdot}06561$	3	0·01260	1924	1389	0·637	48·41	**0·639**
	2	0·01989	3028	1383	0·640	35·20	
	1	0·02533	3853	1384	0·639	108·63	
B	4	0·00795	1196	1384	0·639	95·21	
$S = 0{\cdot}06621$	3	0·01277	1927	1383	0·640	48·64	**0·640**
	2	0·02007	3033	1398	0·633	34·82	
	1	0·02542	3844	1377	0·643	109·31	
C	4	0·00780	1190	1390	0·637	94·91	
$S = 0{\cdot}06578$	3	0·01264	1923	1390	0·637	48·41	**0·638**
	2	0·01993	3028	1383	0·640	35·20	
	1	0·02541	3859	1387	0·638	108·46	

K. Messungen bei 50°.

37. Die Temperatur des Hilfsthermostaten wurde konstant auf etwa 50° gehalten mittels eines Teclu-Brenners, dessen Flamme unverändert blieb, und einem Argand-Brenner, der mit einem Toluolregulator in Verbindung stand. In diesem Regulator befand sich auf dem Quecksilber eine Schicht einer 10%igen $CaCl_2$-Lösung, welche der Verdampfung des Toluols vorbeugte. Auf das Wasser des Hilfsthermostaten wurde eine Schicht Paraffinöl gelegt.

Als Schmiermittel benutzten wir die entwässerte Phosphorsäure (vgl. S. 428), da die ursprünglich verwendete bei 50° zu dünnflüssig ist.

38. Die starke Zersetzung der verwendeten Abschlussmittel (Paraffin + Lanolin + Vaselin), welche in Berührung mit der Phosphorsäure bei 50° eintrat, war Ursache, dass die meisten Messungen im Anfang nicht zu einem brauchbaren Resultate führten. Stets diffundierten die braungefärbten Zersetzungsprodukte in die diffundierenden Flüssigkeiten. Bei den definitiven Versuchen kam ein Gemisch folgender Zusammensetzung zur Verwendung: 15 g Paraffin, 10 g Kautschuk, 15 g Vaselin. Dieses zersetzt sich bei 50° (und auch bei höheren Temperaturen) in Berührung mit Phosphorsäure nur sehr wenig.

39. Eine zweite Schwierigkeit, welche sich bei diesen Messungen zeigte, war folgende: Öfters hatte die ganze Oberfläche der Platten, nachdem dieselben während einigen Tagen im Thermostaten verblieben waren, eine schwachbraune Färbung angenommen, die besonders an den Rändern der Diffusionszylinder sehr deutlich hervortrat. Die Abweichungen, welche mehrmals bei den Messungen auftraten, waren höchstwahrscheinlich einer Verunreinigung der Flüssigkeit in den Diffusionszylindern durch diese geringen Mengen Zersetzungsprodukte zuzuschreiben.

Offenbar bleiben beim Reinigen der Platten dennoch Spuren des Schmiermittels in den feinen Öffnungen des mattgeschliffenen Glases zurück. Wiederholtes Waschen mit Benzol führte nicht zum Ziel. Bei Spiegelglasplatten, die man in derselben Weise behandelte, war nicht die Spur einer Färbung zu sehen.

Bei den Versuchen, deren Resultate hier mitgeteilt werden, entfernte man die besagten Verunreinigungen, indem man die Platten vor dem Herrichten des Apparates an beiden Seiten während 15 Minuten mit rauchender Salpetersäure behandelte.

40. Die Ergebnisse der Messungen bei etwa 50° (genau: 51·1°) findet man in den Tabellen 19, 20 und 21.

L. Zusammenfassung.

41. Die Abweichungen zwischen den Resultaten korrespondierender Diffusionsmessungen beträgt, wie die zusammenfassende Tabelle 22 zeigt, in den meisten Fällen nicht mehr als 1%; nur ausnahmsweise tritt eine grössere Differenz (1·7%) auf. Dies gilt ganz unabhängig von der Temperatur, bei welcher die Versuche ausgeführt wurden. Diese Reproduzierbarkeit ist gewiss grösser als man im Zusammenhang mit den Versuchsschwierigkeiten erwarten würde. Man kann den Schluss ziehen (auch im Zusammenhang mit dem auf S. 394 ff. unserer vorstehenden Abhandlung mitgeteilten), dass die Schlussergebnisse (Mittelwerte) innerhalb 1%, vielleicht selbst innerhalb 0·5% genau sind.

Tabelle 19.

$t = 2{\cdot}312$. $C_0 = 0{\cdot}06470$. $p = 156:76:60:175$. $\vartheta = 51{\cdot}14^\circ$. $\Delta = \pm 0{\cdot}05^\circ$.

	Schicht	Konzentration	Korr.	x	D	pD	$\overline{D}$
A $S = 0{\cdot}06434$	4	0·00868	1355	1229	0·835	130·26	**0·823**
	3	0·01270	1977	1287	0·798	60·65	
	2	0·01909	2965	1225	0·838	50·28	
	1	0·02387	3703	1256	0·817	142·98	
B $S = 0{\cdot}06479$	4	0·00871	1343	1240	0·828	129·17	**0·827**
	3	0·01297	2001	1242	0·826	62·78	
	2	0·01928	2977	1252	0·820	49·20	
	1	0·02383	3680	1238	0·829	145·08	
C $S = 0{\cdot}06469$	4	0·00870	1345	1238	0·829	129·32	**0·828**
	3	0·01294	2000	1244	0·825	62·70	
	2	0·01919	2966	1227	0·837	50·22	
	1	0·02386	3688	1244	0·825	144·38	

Tabelle 20.

$t = 2{\cdot}348$. $C_0 = 0{\cdot}06588$. $p = 149:76:55:170$. $\vartheta = 51{\cdot}12^\circ$. $\Delta = \pm 0{\cdot}04^\circ$.

	Schicht	Konzentration	Korr.	x	D	pD	$\overline{D}$
A $S = 0{\cdot}06637$	4	0·00908	1359	1226	0·824	122·78	**0·825**
	3	0·01337	2011	1223	0·826	62·78	
	2	0·01961	2958	1209	0·836	45·98	
	1	0·02431	3671	1230	0·822	139·74	
B $S = 0{\cdot}06558$	4	0·00888	1359	1226	0·824	122·78	**0·825**
	3	0·01317	2011	1223	0·826	62·78	
	2	0·01944	2962	1216	0·831	45·71	
	1	0·02409	3668	1228	0·823	139·91	

Tabelle 21.

$t = 2{\cdot}443$. $C_0 = 0{\cdot}06496$. $p = 156\ 76:60:175$. $\vartheta = 51{\cdot}05^\circ$. $\Delta = +0{\cdot}04^\circ$.

	Schicht	Konzentration	Korr.	x	D	pD	$\overline{D}$
A $S = 0{\cdot}06448$	4	0·00920	1416	1176	0·826	128·86	**0·822**
	3	0·01305	2027	1193	0·814	61·86	
	2	0·01924	2960	1213	0·801	48·06	
	1	0·02299	3597	1172	0·829	145·08	
B $S = 0{\cdot}06482$	4	0·00912	1409	1182	0·822	128·23	**0·823**
	3	0·01319	2036	1177	0·825	62·70	
	2	0·01921	2962	1218	0·798	47·88	
	1	0·02330	3592	1168	0·832	145·60	
C $S = 0{\cdot}06484$	4	0·00913	1410	1181	0·823	128·39	**0·823**
	3	0·01320	2037	1175	0·827	62·85	
	2	0·01917	2956	1205	0·806	48·36	
	1	0·02334	3598	1173	0·828	144·90	

Nachstehende Interpolationsgleichung, nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, stellt die Abhängigkeit der Diffusionskonstante von der Temperatur gut dar:

$$\frac{D}{T^2} = 0{\cdot}403 \cdot 10^{-5} (1 + 0{\cdot}01923\,\vartheta - 0{\cdot}0000134\,\vartheta^2). \quad \text{(a}$$

Die nach dieser Gleichung berechneten Werte sind in der Tabelle 22 unter Ber. aufgeführt.

Tabelle 22.

ϑ	Diffusionskonstanten			Mittel	Ber.	Δ
	0·304	0·302	0·303			
0·44°	0·302	—	0·303	**0·303**	0·304	+ 0·001
	0·303	0·305	0·304			
	0·364	0·363	0·362			
7·70°	0·360	0·359	0·364	**0·362**	0·364	+ 0·002
	0·363	0·360	0·362			
	0·427	0·427	0·425			
15·00°	0·429	0·432	0·429	**0·429**	0·429	± 0·00
	0·430	0·432	0·428			
	0·529	0·530	0·531			
25·00°	0·526	0·528	0·528	**0·528**	0·527	− 0·001
	0·525	0·529	0·528			
	0·639	0·641	0·639			
35·61°	0·640	0·643	0·640	**0·640**	0·640	± 0·00
	0·640	0·640	0·638			
	0·823	—	0·822			
51·10°	0·827	0·825	0·823	**0·824^{5}**	0·824^{5}	± 0·00
	0·828	0·825	0·823			

Drittes Kapitel.

Präzisionsviskosimetrie.

42. Bekanntlich gehört die Bestimmung der absoluten Viskosität einer Flüssigkeit zu den schwierigsten Aufgaben der messenden physikalischen Chemie. Wo es angängig ist, zieht man es deshalb vor, die relative Viskosität der betreffenden Flüssigkeit zu ermitteln und sodann deren absolute Reibung zu berechnen unter Heranziehung der absoluten Viskosität einer Flüssigkeit, von welcher diese möglichst genau bekannt ist (z. B. Wasser). Die Bestimmungen der relativen Viskosität lassen sich mit weit grösserer Genauigkeit ausführen als die der absoluten.

Häufig arbeitet man dabei nach der Transpirationsmethode, welche auf dem Poiseuilleschen Gesetze fusst. Nach diesem ist:

$$V = \frac{\pi r^4}{8 l \eta} p t. \tag{1}$$

Hierin ist V das in der Zeit t ausfliessende Flüssigkeitsvolumen, r bzw. l der Radius bzw. die Länge der benutzten Kapillare, p der Druck, η der Reibungskoeffizient.

Die Bedingungen, unter welchen dieses Gesetz gilt, sind folgende.

1. Die Strömungsgeschwindigkeit an der Wand der Kapillare ist Null.
2. Die Strömungslinien sind innerhalb der ganzen Kapillare einander parallel.

Für Flüssigkeiten gilt praktisch die erste Bedingung immer, die zweite nur dann, wenn die Geschwindigkeit eine bestimmte Grenze nicht überschreitet (siehe weiter unten).

Strömt die Flüssigkeit ausschliesslich unter ihrem eigenen hydrostatischen Druck, so lässt sich dartun, dass

$$p = hgs.$$

Hierin ist h die mittlere Höhe der Flüssigkeitssäule, s die Dichte der Flüssigkeit, g die Beschleunigung der Schwerkraft. Unter „mittlere“ ist hier die zeitlich mittlere zu verstehen.

In diesem Fall wird (1) zu:

$$V = \frac{\pi r^4 h g}{8 l \eta} s t$$

oder

$$\eta = \frac{\pi r^4 h g}{8 l V} s t. \tag{2}$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich, dass bei relativen Messungen mittels des nämlichen Viskosimeters der Ausdruck gilt:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{s}{s_0} \cdot \frac{t}{t_0}. \tag{3}$$

Hierin bezieht sich der Index 0 auf die Vergleichsflüssigkeit.

43. Dieser einfache Ausdruck gilt indes nur, falls:

a) Die Strömung beider Flüssigkeiten dem Poiseuilleschen Gesetz streng gehorcht.

b) Die Dimensionen des Viskosimeters und die effektive Druckhöhe in beiden Fällen die nämlichen sind.

Wir wollen nun zunächst diese Bedingungen näher erörtern und sodann die Korrektionen besprechen, welche eventuell anzubringen

sind. Solange das Poiseuille sche Gesetz gilt, gilt für ein bestimmtes Volumen einer bestimmten Flüssigkeit, welche man unter verschiedenen Drucken durch eine gegebene Kapillare strömen lässt [nach (1)]:

$$p \cdot t = \text{Konstans.} \tag{4}$$

Grüneisen[1]) hat systematisch untersucht, innerhalb welcher Grenzen dieser Beziehung Genüge geleistet wird. Dabei stellte sich heraus, dass oberhalb einer gewissen mittleren Geschwindigkeit das Produkt nicht mehr konstant ist, sondern in stets stärkerem Masse zunimmt, das heisst, die Ausflusszeit wird grösser als man nach dem Poiseuille schen Gesetz berechnet. Die Ursache dieser Erscheinung liegt wahrscheinlich in der Bildung von Wirbeln an den Enden der Kapillare, welche bei zunehmender Geschwindigkeit in stets stärkerem Masse in die Kapillare eindringen. Die Geschwindigkeit, bei welcher die Abweichung von der Gleichung (4) einen bestimmten Prozentsatz von dem Produkte pt beträgt, ist eine Funktion von den Dimensionen der Kapillare, sowie von der Dichte und der Viskosität der Flüssigkeit. Aus seinen eigenen und anderen Messungen leitet Grüneisen folgende Beziehung ab:

$$\omega_{0\cdot001} = 6\cdot6 \cdot 10^{-6} \frac{\eta}{ds} \left(\frac{l}{d} - 4\cdot5\right)^{2\cdot08}. \tag{5}$$

Hierin ist $\omega_{0\cdot001}$ diejenige Geschwindigkeit, bei der die Abweichung $0\cdot1\,\%$ beträgt; l bzw. d ist die Länge bzw. der Durchschnitt der Kapillare; η die Viskosität, bezogen auf diejenige des Wassers bei 10°; s deren Dichte, bezogen auf die des Wassers bei 10°.

44. Beim Konstruieren eines Viskosimeters sind also dessen Dimensionen so zu wählen, dass bei der Versuchstemperatur die Geschwindigkeit der zu untersuchenden Flüssigkeiten unterhalb des Wertes von $\omega_{0\cdot001}$ bleibt, welchen man aus obiger Formel berechnet, falls man einen Fehler von höchstens $0\cdot1\,\%$ vermeiden will.

Will man ganz sicher sein, dass die Strömung in der benutzten Kapillare tatsächlich dem Poiseuille schen Gesetz gehorcht, so ist das Viskosimeter vorher zu eichen. Zu diesem Zwecke ermittelt man die pt-Werte bei verschiedenen Drucken[2]). Bei relativen Messungen an Flüssigkeiten, deren Viskositäten bzw. Dichten nicht sehr verschieden sind, ist der Fehler offenbar viel geringer, als aus der Glei-

[1]) Wissensch. Abh. d. Physik.-Techn. Reichsanstalt 4, 151 (1905).

[2]) Vgl. die Ausführungen bei Grüneisen, Wissensch. Abh. d. Physik.-Techn. Reichsanstalt 4, 151 (1905); Appleby, Journ. Chem. Soc. 97, 2007 (1913); Washburn und Williams, Journ. Amer. Chem. Soc. 35, 739 (1913).

chung (5) folgen würde. Ausserdem braucht man in diesem Falle die Länge der Kapillare nicht zu kennen; das Auftreten von Wirbeln lässt sich vermeiden durch eine kontinuierlich verlaufende Erweiterung der Kapillare an beiden Enden.

45. Ausser dem Konstantsein der Dimensionen der Kapillare wird für die Anwendbarkeit der Gleichung (4) bei relativen Messungen erfordert, dass der effektive Druck, unter welchem die Flüssigkeit strömt, bei sämtlichen untersuchten Flüssigkeiten der nämliche sei. Die Grösse dieses Druckes wird von folgenden Faktoren beeinflusst:

a) Art und Weise der Aufstellung des Viskosimeters.
b) Volumen der Flüssigkeit, mit welcher das Viskosimeter gefüllt ist.
c) Der Oberflächenspannung der Flüssigkeit.
d) Der beim Strömen erhaltenen kinetischen Energie.

Zu a). Die Aufstellung des Viskosimeters soll bei sämtlichen Messungen dieselbe sein. Wie eine einfache geometrische Betrachtung ergibt, hat eine bestimmte Abweichung von dem normalen Stand dann die geringste Änderung des mittleren, hydrostatischen Druckes und somit auch der Durchflusszeit zur Folge, wenn die Zentren der Flüssigkeitsoberflächen in beiden Kugeln des Viskosimeters vertikal übereinanderstehen. Es ist somit am vorteilhaftesten, dem Viskosimeter diesen Stand zu erteilen[1]).

Zu b). Der Fehler, welcher verursacht wird, falls das sich im Viskosimeter befindliche Flüssigkeitsvolumen nicht stets das gleiche ist, hängt ab von dem Diameter der unteren, grösseren Kugel sowie von der vertikal gemessenen Distanz zwischen den Mittelpunkten der beiden Kugeln. Je grösser diese Dimensionen sind, um so geringer ist der relative Fehler. Wird das Füllen mittels einer Pipette ausgeführt, so lässt sich derselbe auch bei genauen Messungen vernachlässigen.

Zu c). Infolge des grossen Unterschiedes zwischen dem mittleren Durchschnitte der Flüssigkeitsmenisken in den beiden Viskosimeterkugeln übt die Kapillaritätskonstante der Flüssigkeit Einfluss aus auf den effektiven Druck, unter welchem das Strömen stattfindet. Die Oberflächenspannung hat ja zur Folge, dass die Flüssigkeit in der engeren Kugel steigt, wodurch der wirksame Druck um einen bestimmten Betrag erniedrigt wird. Dieser Betrag ist der Kapillaritätskonstante der Flüssigkeit proportional zu setzen. Liegt somit zwischen den Oberflächen-

[1]) **Grüneisen**, Wissensch. Abh. d. Physik.-Techn. Reichsanstalt 4, 151 (1905); **Kohlrausch**, Lehrbuch der prakt. Physik, S. 269, Leipzig 1914.

spannungen der miteinander zu vergleichenden Flüssigkeiten eine grössere Differenz vor, so ist eine Korrektion anzubringen. Dies geschieht in der Weise, dass der tatsächliche Druck, der das Strömen verursacht, experimentell durch manometrische Messung ermittelt wird. Die Differenz zwischen dem mittleren Wert während des Strömens und dem mittleren Niveauunterschied der beiden Flüssigkeiten liefert die Grösse der genannten, aufwärts wirkenden kapillaren Kraft. Für die Ausführung der betreffenden Messungen verweisen wir auf S. 437.

Zu d). Strömt die Flüssigkeit mit endlicher Geschwindigkeit aus der Kapillare, so ist bei absoluten Messungen der mittlere Druck während des Strömens zu korrigieren (Korrektion nach Hagenbach-Wilberforce), da der Druck jetzt nicht ausschliesslich zur Überwindung der Reibungsarbeit benutzt wird. Handelt es sich um Messungen mit einem Viskosimeter, in welchem die Flüssigkeit nicht frei ausströmt, sondern in ein mit der nämlichen Flüssigkeit gefülltes Rohr, so ist nach Grüneisen diese Korrektion nicht anzubringen. Bei relativen Messungen somit auch nicht. Sind die Viskosimeterkonstanten unabhängig von der Temperatur, so lässt sich aus den Durchflusszeiten und Dichten bei verschiedenen Temperaturen die relative Viskosität bei jenen Temperaturen mit bezug aufeinander berechnen. Dann ist eine Korrektion anzubringen für die Änderung, die die Oberflächenspannung mit der Temperatur erleidet, sowie eine solche für die Ausdehnung der Flüssigkeit, welche eine Abnahme des mittleren hydrostatischen Druckes erzeugt. Washburn und Williams haben in dieser Weise unter Benutzung eines Quarzviskosimeters die relative Viskosität des Wassers bei 0, 18, 25 und 50° mit grosser Genauigkeit ermittelt. Dabei wurde eine gute Übereinstimmung mit den besten, nach der absoluten Methode ausgeführten Messungen erzielt.

Auch bei einem Glasviskosimeter darf dieses Verfahren angewendet werden; die anzubringende Korrektion wegen Änderung der Länge und des Durchschnittes der Kapillare, wird gerade kompensiert von derjenigen, welche anzubringen ist wegen der Volumänderung der kleinen Kugel, so dass der Faktor $\frac{\pi r^4}{lV}$, welcher die Apparatenkonstanten enthält, unverändert bleibt. Es bleibt schliesslich nur eine Korrektion übrig für den Unterschied zwischen der Ausdehnung des Glases und der der Flüssigkeit. Da erstere gering ist im Vergleich zur letztgenannten, ist nur die Ausdehnung der Flüssigkeit in Rechnung zu ziehen.

46. Ausser den oben genannten Umständen, welche zu systematischen Fehlern Anlass geben (ausgenommen sind nichtkonstantes Auf-

stellen sowie nichtidentisches Füllen des Apparates), gibt es noch eine Anzahl Faktoren, die zufällige Abweichungen in der Bestimmung der Durchflusszeit erzeugen. Es sind dies folgende: teilweises Verstopfen der Kapillare durch Staubteilchen; Temperaturschwankungen, Erschütterungen, unregelmässiges Abfliessen an der Wand der oberen Kugel. Ferner Fehler in der Zeitbestimmung, unregelmässiger Gang der benutzten Uhr. Werden sämtliche Umstände beachtet und bringt man für die systematischen Fehler Korrektionen an, so ist es möglich, die Genauigkeit von relativen Viskositätsmessungen auf wenige Hundertstel Prozent zu bringen.

Viertes Kapitel.

Die Viskositätsmessungen.

47. Bei diesen Messungen haben wir versucht, eine so grosse Genauigkeit zu erzielen, dass die Fehler (und zwar speziell die systematischen) in bezug auf die, welche den Diffusionsmessungen anhaften, zu vernachlässigen sind. Es ist dann erlaubt bei der Beurteilung eventueller Abweichungen von der Stokes-Einsteinschen Gleichung ausschliesslich Rechnung zu halten mit den Fehlern, welche in den Diffusionsmessungen vorhanden sind. Wir haben mit Rücksicht auf diese Forderung die Viskositätsmessungen mit einer Genauigkeit von etwa 0·05% ausgeführt.

48. Zur Prüfung der Stokes-Einsteinschen Gleichung bei verschiedenen Temperaturen, ist es nur nötig, die relative Viskosität des Tetrachloräthans bei jenen Temperaturen zu ermitteln; handelt es sich indes darum, den Radius der Molekeln zu bestimmen, so müssen auch die absoluten Viskositäten bekannt sein.

Wir haben nun die relativen Viskositätskoeffizienten des Tetrachloräthans bei sechs verschiedenen Temperaturen ermittelt und zwar bei 0, 10, 15, 25, 35 und 50°. Ausserdem bei einer Temperatur (25°) dessen innere Reibung mit bezug auf die des Wassers. Durch Substitution der absoluten Viskosität des Wassers bei dieser Temperatur liessen sich auch für das Tetrachloräthan die absoluten Werte bei sämtlichen Versuchstemperaturen berechnen. Es ist somit nicht nötig, die Durchflusszeiten des Wassers bei allen diesen Temperaturen zu ermitteln. Wir haben diese Messungen dennoch ausgeführt, um zu untersuchen, ob die Strömung in der benutzten Kapillare dem Poiseuilleschen Gesetze gehorcht.

Die relative Viskosität des Wassers zwischen 0 und 50° ist nämlich sehr genau von Washburn und Williams[1]) gemessen worden; mittels dieser Resultate lassen sich die von uns gefundenen kontrollieren.

A. Apparatur.

49. Das benutzte Viskosimeter nach Ostwald (aus Glas angefertigt) war für lange Durchflusszeiten konstruiert (Fig. 1). Der Durchschnitt der Kapillare war derart gewählt, dass der Einfluss von eventuell in der Flüssigkeit schwebenden Stäubchen auf die Durchflusszeit nur gering sein konnte. Die Kapillare erweiterte sich an den beiden Enden allmählich; der Strich war nicht auf der Kapillare, sondern auf dem erweiterten Rohre angebracht. Die Dimensionen des Apparates waren: Länge der Kapillare $l = 16$ cm; Durchschnitt der grösseren Kugel 4·7 cm[2]); mittlere Flüssigkeitshöhe $h =$ etwa 15 cm. Für den Durchschnitt der Kapillare d fanden wir durch Auswägen mit Quecksilber an mehreren Stellen der Kapillare: 0·0408, 0·0407, 0·0407 cm. Berechnet man aus dem Poiseuilleschen Gesetze für eine Kapillare von diesen Dimensionen bei der gegebenen Druckhöhe die Durchflussgeschwindigkeit von Wasser bei 50°, so findet man:

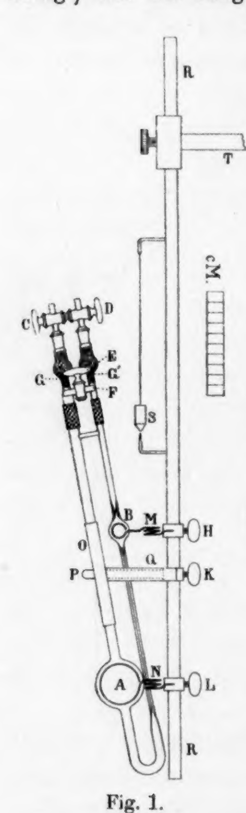


Fig. 1.

$$\omega = \frac{V}{\pi r^2 t} = \frac{ghsr^2}{8l\eta} = 8{\cdot}6 \text{ cm/Sek.}$$

Die Grenzgeschwindigkeit für eine Abweichung von 0·1% vom Poiseuilleschen Gesetz beträgt für diese Kapillare nach der Grüneisenschen Gleichung (vgl. S. 434):

$$\omega_{0{\cdot}001} = 11{\cdot}6 \text{ cm/Sek.}$$

Es wurden hierbei folgende Daten für Wasser benutzt:

$$\eta_{10^\circ} = 0{\cdot}0131;\ \eta_{50^\circ} = 0{\cdot}0055;\ s_{10^\circ} = 0{\cdot}9997;\ s_{50^\circ} = 0{\cdot}9881.$$

Die mittlere Durchflussgeschwindigkeit ist somit geringer als die, bei der ein Fehler von 0·1% eintritt. Da 50° die höchste Temperatur

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 737 (1913).

[2]) Wir wählten den Durchschnitt gross, um die Fehler bei dem Füllen möglichst zu reduzieren (vgl. S. **435**).

ist, bei der wir arbeiteten, und die Durchflussgeschwindigkeit des Wassers bei dieser Temperatur eine grössere ist als die des Tetrachloräthans bei derselben Temperatur, wird somit bei allen Messungen mit noch grösserer Annäherung dem Poiseuilleschen Gesetze Genüge geleistet (vgl. weiter S. 447).

50. Während der Messungen am Tetrachloräthan wurde das Viskosimeter mit einem Trockenapparat verbunden (vgl. Fig. 1). Man saugt bei D (E bleibt geschlossen), um die Flüssigkeit in die kleine Kugel zu bringen. Während des Strömens der Flüssigkeit waren die Hähne C und D geschlossen, während E offen stand. In den beiden Kugeln des Trockenapparates befand sich P_2O_5; mittels Baumwolle und Glaswolle (G) sorgt man dafür, dass das Trockenmittel nicht in das Viskosimeter gerät.

Der Inhalt der Pipetten war derart gewählt, dass die grössere Kugel gerade zur Hälfte gefüllt wurde (32 ccm). Die Ausflussöffnung der Pipette hatte die von Stas (für Pipetten) vorgeschlagene Form. Es wurde stets bei freiem Ablauf gearbeitet.

51. Um sicher zu sein, dass das Viskosimeter stets denselben Stand einnimmt, wurde das Instrument in eine speziell dafür gefertigte Klemme montiert. Wie eine einfache Berechnung ergibt, ist es weniger wichtig, dass beide Kugeln vollkommen vertikal übereinander stehen, als dass (falls dieser Anfforderung nur annähernd Genüge geleistet wird) der Stand reproduzierbar ist, da der Minimalfehler (vgl. S. 435) praktisch in einem ziemlich grossen Gebiete auftritt. Fig. 1 zeigt die Art und Weise der Aufstellung des Viskosimeters. Das weite Rohr ist mittels der Feder P in eine Rinne O eingeklemmt, die das Rohr eng umschliesst. P drückt das Rohr stark gegen die Wand von O. Die grössere sowie die kleinere Kugel (A und B) werden von den Federn N und M, deren Mittelpunkte übereinander liegen, stets in derselben Höhe gehalten. M, N und O sind mittels der Schrauben H, K und L verstellbar, bleiben indes während der ganzen Untersuchung unveränderlich in derselben Lage. Die Federn N und M drücken die Kapillare fest gegen den horizontalen Arm. In dieser Weise erreicht man, dass das Viskosimeter eine völlig definierte, reproduzierbare Lage gegen das Stativ einnimmt. Damit letzteres sich stets in demselben Stand befindet, ist der Stab RR verschiebbar in einen vertikalen Zylinder eingeschoben, in welchem er sich festschrauben lässt. Dieser Zylinder ist an dem Arm T befestigt; letzterer lässt sich mittels eines Schlittens an einem vertikalen, prismatischen Stahlstab auf- und abwärts bewegen. Dieser Stab ist auf einem mit Stellschrauben versehenen Drei-

fuss montiert und lässt sich um seine Vertikalachse drehen. In dieser Weise wird es möglich, das Viskosimeter in die rings herum aufgestellten Thermostaten verschiedener Temperatur einzutauchen, ohne an seinem Stand etwas zu ändern. An dem Stativ *RR* befindet sich ein Senkblei *S*, welches sich mittels der Stellschrauben des Stativs einstellen lässt.

52. Der Motor sowie die Stative, an denen die Rührer[1]) befestigt waren, wurden auf spezielle Tische gesetzt, ganz frei von demjenigen, auf welchem sich die Thermostaten und das Viskosimeter befanden. In dieser Weise wurde vermieden, dass die Apparate ungewünschten Erschütterungen ausgesetzt waren.

53. Die Zeit wurde in einem genauen Chronometer gemessen (Skalenteilung in 0·2 Sek.). Man benutzte es erst, nachdem es vor dem Versuche $^1/_2$ Stunde gelaufen hatte. Wir verwendeten den „splitting index" des Instruments, da man infolge der Trägheit beim Ingangsetzen, wie Vorversuche ergaben, einen Fehler von etwa 0·2 Sek. machen würde.

54. Das Viskosimeter befand sich während der Messungen in grossen, von Wolldecken geschützten Wasserthermostaten. Mittels Rührer mit Doppelschraube, welche von einem Heissluftmotor getrieben wurden, liess sich das Wasser in starke Bewegung bringen. Das Stativ des Viskosimeters stand auf dem Boden des Thermostaten, um Erschütterungen zu vermeiden.

Die Temperatur wurde bis auf 0·01° konstant gehalten mittels Toluolregulatoren. Die verwendeten Beckmannschen Thermometer, in $^1/_{100}$ Grad geteilt, waren zuvor mit einem Normalthermometer verglichen. Die erforderlichen Korrektionen wurden in Rechnung gezogen.

Bei den Versuchen, welche bei 10° ausgeführt wurden, kühlte man mit Leitungswasser, das zuvor in dem oben (S. 421) beschriebenen Kasten vorgekühlt war.

55. Die Bestimmungen bei Null Grad wurden in einem mit feingestossenem Eis gefüllten Thermostaten ausgeführt, in welchem in der oben beschriebenen Weise stark gerührt wurde. Um dem Stossen des Eises gegen das Viskosimeter vorzubeugen, war es von einem durchlochten Zinkzylinder umgeben. Dieser hatte zwei seitliche Öffnungen mit horizontal angelöteten Zylindern, durch welche sich die Striche des Viskosimeters beobachten liessen.

Bei 35° und 50° gaben wir eine Schicht Paraffinöl auf das Wasser, um Temperaturschwankungen an der Oberfläche zu vermeiden.

---

[1]) Siehe weiter unten.

B. Die Materialien.

56. Die benutzten Flüssigkeiten waren dieselben, welche bei den Diffusionsmessungen verwendet waren (S. 408 ff.). Dieselben wurden durch gehärtete Doppelfilter filtriert, um Stäubchen zurückzuhalten. Das Tetrachloräthan sowie das Benzol wurden über wasserfreier Phosphorsäure aufbewahrt in Flaschen, die mehrmals mit Benzol ausgespült und sodann getrocknet waren.

C. Die Messung der Durchflusszeiten.

57. Bei der Reinigung des Viskosimeters ist zu beachten, dass das Zurückbleiben von Stäubchen in der Kapillare bzw. in den Kugeln, sowie jede Verunreinigung der Glaswand zu sehr grossen Unregelmässigkeiten Anlass geben. Zur Umgehung derselben wurden die Apparate zunächst während einiger Stunden mit roter rauchender Salpetersäure behandelt. Sodann spülte man mit doppelt filtriertem Wasser, Alkohol und schliesslich mit Benzol. Letzteres wurde durch Evakuieren des Apparates mittels einer Gaedeschen Ölpumpe entfernt. Die trockene Luft, die nunmehr in den Apparat eingelassen wurde, war durch Baumwolle filtriert worden. Bei den Versuchen mit Tetrachloräthan wurde das Viskosimeter während des Trocknens in einem Luftbade auf 130° erhitzt. Jede Spur Feuchtigkeit ist zu entfernen, da diese das regelmässige Fliessen beeinträchtigt. Durch das Erhitzen fanden, wie sich aus den Kontrollmessungen während der Versuche ergab, Änderungen in den Dimensionen der Kapillare nicht statt. Auch die Pipette wurde durch Evakuieren und gleichzeitiges Erhitzen getrocknet.

Schliesslich ist noch zu bemerken, dass das Viskosimeter sich nicht ohne sehr gründliche Reinigung für Messungen mit Wasser benutzen lässt, falls es zuvor für Tetrachloräthan verwendet wurde. Das Wasser würde die Wand ohne eine solche Reinigung nicht benetzen.

58. Beim Füllen der Pipette passierten die Flüssigkeiten ein mit Baumwolle gefülltes Röhrchen, das mit der Ausflussöffnung der Pipette verbunden war. Das Ausfliessen geschah stets in der nämlichen Weise, und zwar ohne jedwede Berührung der Pipette oder des Flüssigkeitsstrahles mit der Wand des weiten Viskosimeterrohres. Die gesamte Flüssigkeit kam also ohne weiteres in die untere Kugel. Eine halbe Stunde später, nachdem das Viskosimeter in den Thermostaten gesetzt und der Stand des Instrumentes justiert war, nahmen die Messungen ihren Anfang.

59. Es wurden in jedem Versuch wenigstens acht Durchflusszeiten bestimmt. Daraus wurde das Mittel genommen. Die ersten zwei wurden nicht mitgerechnet.

Die erreichte Reproduzierbarkeit ergibt sich aus folgenden Daten: Durchflusszeit in Sekunden bei 25·00°:

Des Wassers (beste Übereinstimmung):

523·2; 523·2; 523·2; 523·4; 523·5.

Des Wassers (schlechteste Übereinstimmung):

522·8; 523·4; 523·1; 523·5; 522·9.

Des $C_2H_2Cl_4$ (beste Übereinstimmung):

591·3; 591·3; 591·4; 591·2; 591·4.

Des $C_2H_2Cl_4$ (schlechteste Übereinstimmung):

591·2; 591·4; 591·0; 591·7; 591·1.

Die Ergebnisse von Reihen, in welchen abnormale Abweichungen vorkamen, wurden ausser acht gelassen. Es wurden dann neue Messungen mit neuer Füllung nach dem Reinigen des Viskosimeters angestellt.

60. In Tabelle 23 sind die Resultate[1]) der ausgeführten, untereinander unabhängigen Bestimmungen der Durchflusszeit des Wassers und des Tetrachloräthans zusammengestellt, ausgedrückt in Sekunden. Die Abweichungen zwischen den Bestimmungen, welche bei der nämlichen Temperatur ausgeführt wurden, betragen offenbar höchstens 0·3 Sek.

Tabelle 23.

ϑ	Wasser				Tetrachloräthan			
	I.	II.	III.	Mittel	I.	II.	III.	Mittel
0·00°	1050·8	1050·65	1050·9	1050·8	933·4	933·5	933·6	933·5
10·00°	766·4	766·3	766·4	766·4	762·9	762·8	762·8	762·8
15·00°	667·85	667·6	667·55	667·7	697·3	697·55	697·5	697·4
25·00°	523·2	523·15	523·3	523·2	591·3	591·2	591·15	591·2
35·00°	423·85	423·7	423·7	423·75	510·25	510·15	510·1	510·2
50·00°	324·95	325·2	324·9	325·0	420·1	420·1	420·2	420·1

D. Dichtebestimmungen.

61. Dieselben wurden ausgeführt mittels eines Pyknometers nach Sprengel-Ostwald-Eykman[2]), dessen Kapillaren durch Auswägen mit Quecksilber kalibriert waren. Betreffs der Wägungen, Gewichte usw. vgl. Fussnote 1, S. 414. Bei Temperaturen, die 5° oder mehr unterhalb

[1]) Zur Raumersparnis wird hier nur ein Teil des Materials wiedergegeben.

[2]) Rec. Trav. Chim. d. Pays-Pas 13, 13 (1897).

der Zimmertemperatur liegen, stellen sich beim Arbeiten mit einem solchen Instrument gewisse Unbequemlichkeiten ein, indem die Flüssigkeit sich während des Wägens ausdehnt. Infolgedessen tritt sie entweder zu nahe an das Ende der Kapillaren und verdampft, oder strömt aus der Kapillare aus. Besonders bei organischen Flüssigkeiten, welche im allgemeinen einen grossen Ausdehnungskoeffizienten aufweisen, findet letzteres bereits bei geringerer Temperaturerhöhung statt. In sehr einfacher Weise lässt sich dieser Übelstand in folgender Weise umgehen (Fig. 2):

Das die Kapillare A eng umschliessende, dünnwandige Röhrchen B, das an seinem kugelförmigen Ende etwas Baumwolle W enthält, wird zuvor (einschl. der Baumwolle) gewogen. Nachdem man den Stand der

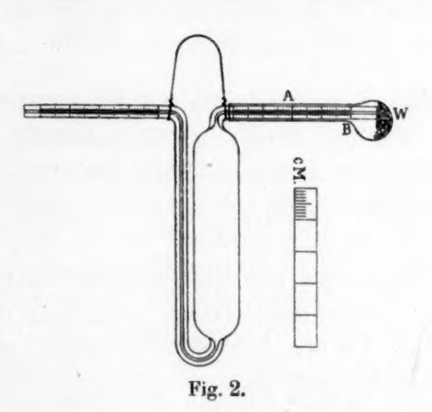


Fig. 2.

Flüssigkeit in den Kapillaren abgelesen hat, hebt man das Pyknometer teilweise aus dem Wasser des Thermostaten in die Höhe, trocknet die Kapillare A sorgfältigst mit einem Tuche und schiebt das Röhrchen über A, nachdem das Ende der anderen Kapillare mit einem Körnchen Plastizin verschlossen ist. Übrigens verfährt man in der gewohnten Art und Weise. Die infolge der Ausdehnung austretende Flüssigkeit wird von der Baumwolle aufgesaugt. Man hat nur dafür Sorge zu tragen, dass stets der Punkt B der Kugel in genügender Entfernung von dem Ende der Kapillare bleibt, da sonst Flüssigkeit zwischen der Kapillare und dem Röhrchen B aufgesaugt wird, wodurch Gelegenheit zum Verdampfen geschaffen wird. Man entfernt kurz vor dem Wägen das Plastizin und reinigt die Kapillare. Während das Pyknometer sich im Wagekasten befindet, findet merkliches Verdampfen nicht statt. Die nach diesem Verfahren ausgeführten Messungen ergaben ebenso be-

friedigende Resultate wie die, welche bei höheren Temperaturen angestellt wurden.

62. Tabelle 24 enthält die Resultate der Dichtebestimmungen[1]).

Tabelle 24.

ϑ	$s\frac{\vartheta^0}{4^0}$			Mittel
	I.	II.	III.	
0·00°	1·62595	1·62595	1·62594	1·62595
10·00°	1·61038	1·61037	1·61036	1·61037
15·00°	1·60260	1·60261	1·60257	1·60259
25·00°	1·58692	1·58695	1·58695	1·58694
35·00°	1·57134	1·57130	1·57135	1·57133
50·00°	1·54795	1·54791	1·54795	1·54794

Für die Dichte S_{4^0} des Wassers wurden folgende Daten benutzt:

0·00°: 0·99987; 10·00°: 0·99973;
15·00°: 0·99913; 25·00°: 0·99707;
35·00°: 0·99406; 50·00°: 0·98807.

E. Berechnung des Viskositätskoeffizienten.

63. Beim Berechnen der relativen Viskosität des Wassers bzw. des Tetrachloräthans bei den sechs verschiedenen Temperaturen haben wir die Durchflusszeiten und Dichten und somit auch die innere Reibung bei 25° als Einheit gewählt, da die absolute Viskosität des Wassers bei 25° sehr genau bekannt ist.

Wie auf S. 434 ff. auseinandergesetzt wurde, sind indes die gemessenen Durchflusszeiten und Dichten nach mehreren Richtungen zu korrigieren.

---

[1]) Wir geben hier auch das Resultat von Dichtebestimmungen an einer Lösung von 0·9816 g $C_2H_2Br_4$ in 100 g Lösung (auf Vakuum korr.) wieder, mittels deren die Gleichungen auf S. 419 berechnet wurden:

ϑ	I.	II.	Mittel
0·00°	1·63332	1·63330	1·63331
10·00°	1·61764	1·61766	1·61765
15·00°	1·60983	1·60978	1·60980
25·00°	1·59414	1·59416	1·59415
35·00°	1·57845	1·57851	1·57858
50·00°	1·55501	1·55502	1·55502

1. Korrektion für die Volumenänderung der Flüssigkeit mit der Temperatur.

Im Zusammenhang mit dem oben Mitgeteilten war auch hier 25° als Normaltemperatur zu nehmen. Für die Berechnung benutzten wir folgende Daten: Volumen (bei 25°) der Flüssigkeit im Viskosimeter $V = 32{\cdot}4$ ccm; Radius der Flüssigkeitsoberfläche in der grösseren Viskosimeterkugel $R = 2{\cdot}35$ cm; mittlere Höhe der Flüssigkeitssäule bei 25° $h = 15$ cm. Der Wert von δ_1 (ausgedrückt in Sekunden), um welchen man bei der Temperatur ϑ die Durchflusszeit t zu korrigieren hat, ergibt sich aus der Gleichung:

$$\delta_1 = \frac{V}{\pi R^2 h} \cdot \frac{\Delta v}{v} t;$$

hierin ist v das spezifische Volumen der Flüssigkeit bei 25°, Δv die Änderung desselben beim Erwärmen (bzw. Abkühlen) von 25° auf 0°.

2. Korrektion wegen kapillarer Wirkungen.

Diese wurde folgenderweise bestimmt: Auf der kleineren Viskosimeterkugel waren in verschiedenen Höhen eine Anzahl Merkstriche gezogen. Man führte zwei Arten von Messungen aus, beide bei 25°. Zunächst wurden die Zeiten gemessen, die die Flüssigkeit braucht, um die Abstände zwischen diesen Strichen zu durchlaufen. Sodann wurde mittels eines dickwandigen, engen Kautschukschlauches das engere Rohr des Viskosimeters mit einem offenen Wassermanometer (Diameter der Schenkel 2 cm) verbunden. In das Kautschukrohr war ein Dreiweghahn eingeschaltet, der uns instand setzte, die Oberfläche der Flüssigkeit auf einen beliebigen Strich einzustellen. Es dauert sehr lange, bevor sich das Gleichgewicht zwischen dem hydrostatischen Druck im Manometer und demjenigen im Viskosimeter eingestellt hat. (Infolge des Vorhandenseins der engen Kapillare.) Man liest den Druck am Manometer auf kathetometrischem Wege ab. Aus den beiden Reihen Beobachtungen bestimmte man den mittleren effektiven Druck P (ausgedrückt in cm Wasser von 4°), welcher während des Ausströmens der Flüssigkeit herrscht. Zu diesem Zwecke werden auf Millimeterpapier, dessen Gewicht pro qcm bekannt ist, die beobachteten Drucke gegen die Zeiten, bei welchen sie herrschen, aufgetragen. Das Papier, welches von der so gebildeten Kurve und den Achsen eingeschlossen wird, wägt man.

Ausserdem bestimmte man den mittleren Niveau-Unterschied H der beiden Flüssigkeitsoberflächen in den Viskosimeterkugeln. Wären Kapillarkräfte nicht zugegen, so würde $P = H(\sigma - \lambda)$ sein, wenn man

durch σ die Dichte der Flüssigkeit, durch λ die Dichte der Luft darstellt, so dass $\sigma - \lambda$ die Dichte der in Luft gewogenen Flüssigkeit wäre.

Man findet $H(\sigma - \lambda) > P$; die Differenz können wir der Oberflächenspannung α proportional setzen:

$$P = H(\sigma - \lambda) - K\alpha.$$

Aus den Werten für P, H, σ und λ bei 25° wurde K berechnet.

Die Durchflusszeit t wird nun infolge dieser Kapillarwirkungen vergrössert in dem Verhältnis

$$\frac{H(\sigma - \lambda) - K\alpha}{H(\sigma - \lambda)},$$

so dass die an t anzubringende Korrektion δ_2 (ausgedrückt in Sekunden) beträgt:

$$\delta_2 = \frac{K\alpha}{H(\sigma - \lambda)}\, t = -\frac{C\alpha}{\sigma - \lambda}\, t.$$

Hierin ist

$$C = \frac{K}{H}.$$

Aus oben genannten Messungen bei 25° wurde gefunden:

$$C = 0{\cdot}00038,$$

wobei α in Dyn/cm ausgedrückt ist. Bei der Berechnung von δ_2 bei verschiedenen Temperaturen benutzten wir die Daten F. M. Jaegers[1] für die Oberflächenspannung α des Wassers und Tetrachloräthans.

Aus seinen Messungen berechnet sich (in Dyn/cm) bei:

0°	für Wasser $\alpha = 75{\cdot}8$;	für Tetrachloräthan $\alpha = 36{\cdot}7$
10°	„ „ $\alpha = 74{\cdot}2$;	„ „ $\alpha = 35{\cdot}4$
15°	„ „ $\alpha = 73{\cdot}3$;	„ „ $\alpha = 34{\cdot}7$
25°	„ „ $\alpha = 71{\cdot}7$;	„ „ $\alpha = 33{\cdot}4$
35°	„ „ $\alpha = 70{\cdot}0$;	„ „ $\alpha = 32{\cdot}0$
50°	„ „ $\alpha = 67{\cdot}6$;	„ „ $\alpha = 30{\cdot}0$

3. Korrektion für das Ausfliessen aus der Pipette.

Sowohl für Wasser als für Tetrachloräthan wurden fünf Füllungen der Pipette ausgewogen. (Das Ausfliessen geschah in derselben Weise wie bei den Viskosimetermessungen.) Als Mittel für Wasser ergab sich 32·120 g, für Tetrachloräthan 51·481 g (beide bei 17° in Luft gewogen). Dies entspricht 32·198 bzw. 32·211 ccm. Die Differenz beträgt 0·04 %. Der Einfluss auf die Durchflusszeit ist zu vernachlässigen.

[1] Zeitschr. f. anorg. Chemie **101**, 56, 59 (1917).

F. Resultate der Messungen.

64. Tabelle 25 enthält die Daten der relativen Viskosität η des Wassers (η_{25° als Einheit).

Tabelle 25.

ϑ	t	δ_1	δ_2	t Korr.	$s - \lambda$	$(s - \lambda)_{25^\circ}$	η
0·00°	1050·8	+ 0·4	— 30·2	1021·0	0·99858	1·00270	2·0113
10·00°	766·4	+ 0·3	— 21·4	745·3	0·99848	1·00260	1·4680
15·00°	667·7	+ 0·2	— 18·8	649·1	0·99790	1·00202	1·2778
25·00°	523·2	± 0·0	— 14·2	509·0	0·99589	1·00000	1·0000
35·00°	423·8	— 0·2	— 11·2	412·4	0·99291	0·99701	0·8078
58·00°	325·0	— 0·4	— 8·4	316·2	0·98698	0·99106	0·6157

In der siebenten Spalte ist der Wert von $(s - \lambda)$ bei 25° als Einheit angenommen.

Washburn und Williams (vgl. S. 436) fanden bei 0° und 50° die Werte 2·0104 bzw. 0·61599, so dass zwischen diesen Werten und den unserigen nur eine Differenz von 0·05 % vorliegt. Hieraus ergibt sich, dass die Strömung in der von uns verwendeten Kapillare sehr genau dem Poiseuilleschen Gesetz gehorcht.

Die relative Viskosität η und absolute Viskosität $[\eta]$ des Tetrachloräthans findet man in den Tabellen 26 bzw. 27. Als Grundlage ist der von Hosking[1]) gegebene Wert der absoluten Viskosität des Wassers bei 25° angenommen: $[\eta]_{25\cdot 00^\circ} = 0{\cdot}008926$.

Tabelle 26.

ϑ	t	δ_1	δ_2	t Korr.	$s - \lambda$	$(s - \lambda)_{25^\circ}$	η
0.00°	933·5	+ 2·8	— 8·0	928·3	1·62466	1·02454	1·6219
10·00°	762·8	+ 1·4	— 6·4	757·8	1·60912	1·01474	1·3113
15·00°	697·4	+ 0·8	— 5·8	692·4	1·60137	1·00985	1·1924
25·00°	591·2	± 0·0	— 4·8	586·4	1·58575	1·00000	1·0000
35·00°	510·2	— 0·6	— 3·8	505·8	1·57018	0·99018	0·8541
50·00°	420·1	— 1·3	— 3·0	415·8	1·54686	0·97547	0·6917

Tabelle 27.

ϑ	$[\eta]$	φ	$\varphi_{ber.}$	Δ
0·00°	0·026557	37·65	37·66	+ 0·01
10·00°	0·021471	46·57	46·56	— 0·01
15·00°	0·019524	51·22	51·24	+ 0·02
25·00°	0·016374	61·07	61·05	— 0·02
35·00°	0·013985	71·50	71·48	— 0·02
50·00°	0·011326	88·29	88·30	+ 0·01

[1]) Phil. Mag. (6) **18**, 260 (1904).

Unter φ sind aufgenommen die gefundenen, absoluten Werte der Fluidität, unter $\varphi_{\text{ber.}}$ die, welche nach der folgenden Interpolationsformel berechnet wurden. Die Formel wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate abgeleitet:

$$\frac{\varphi}{T} = 0.13796\,(1 + 0.019171\,\vartheta + 0.00000925\,\vartheta^2).$$

Fünftes Kapitel.

Prüfung der Stokes-Einsteinschen Gleichung.

65. Die Beurteilung der Resultate der Messungen wollen wir nach drei Richtungen ausführen:

a) In erster Linie wollen wir aus den bei 0° angestellten Messungen einen Wert für $\frac{D\eta}{T}$ ableiten. Indem wir voraussetzen, dass dieser Wert konstant ist (d. h. also unter der Annahme, dass der Molekularradius konstant bleibt), werden wir D für die Temperaturen 10°, 20°, 30°, 40° und 50° berechnen.

b) Zweitens werden wir den Radius der Tetrabromäthanmolekel nach der Stokes-Einsteinschen Gleichung für die soeben genannten Temperaturen berechnen.

c) Schliesslich werden wir die Beweglichkeit B, aus den Diffusionsmessungen abgeleitet, vergleichen mit dem reziproken Wert der Viskosität, der Fluidität φ.

Diese drei Prüfungen sind unter sich gleichwertig. Tabelle 28 enthält die nach a) berechneten sowie die gefundenen Diffusionskoeffizienten.

Tabelle 28.

ϑ	D aus der Interpolationsgleichung	D nach Stokes-Einstein	$r \cdot 10^{-8}$ nach Stokes-Einstein
0·00°	0.300^4	(0.300^4)	2.15^2
10·00°	0.384^8	0.385^0	2.15^4
15·00°	0.428^9	0.431^1	2.16^4
25·00°	0.527^0	0.531^6	2.17^1
35·00°	0.633^3	0.643^8	2.18^6
50·00°	0.810^6	0.833^3	2.21^3

Aus der Tabelle 28 ergibt sich, dass eine Abweichung von der Stokes-Einsteinschen Gleichung vorliegt und zwar derart, dass die

Diffusionsgeschwindigkeit weniger stark mit der Temperatur ansteigt, als man nach dieser Gleichung erwarten sollte. Die Abweichungen betragen in einem Temperaturintervall von 50° etwa 3%, ein Betrag, der die Versuchsfehler bei weitem übersteigt.

In Übereinstimmung hiermit findet man für den Molekularradius einen Wert, der mit der Temperatur zunimmt (Tabelle 28). Die dritte Art der Prüfung schliesslich liefert folgendes Ergebnis.

Aus Gleichung (a) auf S. 432 ergibt sich für die Beweglichkeit als Funktion der Temperatur:

$$B = CT(1 + 0.01923\,\vartheta - 0.0000134\,\vartheta^2). \quad (1)$$

Hierin ist C eine Konstante.

Für die Fluidität fanden wir auf S. 448:

$$\varphi = C'T(1 + 0.01917\,\vartheta + 0.00000925\,\vartheta^2). \quad (2)$$

Nach dem Stokesschen Gesetz soll (bei konstantem Molekularradius) zwischen beiden folgende Beziehung bestehen:

$$B = K\varphi.$$

Hierin ist K eine Konstante.

Aus den Gleichungen (1) und (2) ergibt sich:

$$\frac{B}{\varphi} = K\,\frac{1 + 0.01923\,\vartheta - 0.0000134\,\vartheta^2}{1 + 0.01917\,\vartheta + 0.00000925\,\vartheta^2}.$$

Aus der Tatsache, dass die Temperaturfunktionen nicht zusammenfallen, ergibt sich, dass K nicht konstant, sondern von der Temperatur abhängig ist, und zwar steigt B weniger schnell mit der Temperatur als φ.

Es liegt somit eine Abweichung vom Stokesschen Gesetz vor, die sich nicht aus Beobachtungsfehlern erklären lässt[1]).

Eine derartige Abweichung war bisher mittels Diffusionsmessungen nicht mit Sicherheit konstatiert worden. Die geringe Ausdehnung des Temperaturgebietes, in welchem sich die Messungen ausführen liessen, sowie deren geringe Genauigkeit sind dafür verantwortlich[2]). Dennoch ist es sehr wahrscheinlich, dass diese Abweichung ganz allgemein auftritt, sobald die Dimensionen der diffundierenden Molekeln denen des Lösungsmittels ungefähr gleich werden.

---

[1]) Es liesse sich zur Erklärung die Annahme machen, dass der Molekularradius im Temperaturintervall 0—50° um etwa 3% ansteigt. Dies ist indes sehr unwahrscheinlich; im Gegenteil wäre eher eine Abnahme desselben zu erwarten infolge der Zusammenstösse der Moleküle.

[2]) Thovert, Ann. de Physique **2**, 369 (1914).

Es ist bemerkenswert, dass der Temperaturkoeffizient der Beweglichkeit der Ionen in Wasser in vielen Fällen gerade in demselben Sinne von dem der Fluidität des Wassers abweicht[1]. Die Differenz ist grösser, je nachdem der Radius des Ions ein geringerer ist. Das Vorhandensein der Ladung kompliziert hier aber den Zustand. Bisher schrieb man diese Abweichung einer Änderung des Hydratationsgrades der Ionen zu.

Was den absoluten Wert des Molekularradius betrifft, so wurde auch in dieser Untersuchung derselbe von der richtigen Grössenordnung gefunden. Berechnet man diesen Wert nämlich aus der Dichte bei 0° des Tetrabromäthans, unter der Annahme einer tetraedrischen bzw. kubischen „Packung" der Moleküle, so findet man dafür 4·1 bzw. 2·9 $\mu\mu$.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Gültigkeit der Stokes-Einsteinschen Gleichung für die Diffusion in molekularen Lösungen bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Zu diesem Zwecke ermittelten wir nach dem in unserer vorangehenden Abhandlung beschriebenen Verfahren die Diffusionsgeschwindigkeit des Tetrabromäthans in Tetrachloräthan zwischen 0° und 50°. Ausserdem wurde in dem nämlichen Temperaturintervall die Viskosität des Tetrachloräthans bestimmt mit einer Genauigkeit von 0·05%.

2. Es wurde eine Abweichung von der Stokes-Einsteinschen Gleichung beobachtet, die die möglichen experimentellen Fehler bei den Diffusionsmessungen wenigstens um das dreifache übertrifft und zwar in dem Sinne, dass der Temperaturkoeffizient der Diffusionsgeschwindigkeit kleiner ist, als nach der Gleichung zu erwarten wäre.

[1] Nernst, Theoretische Chemie, S. 423 und 440. Stuttgart 1921.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.
Juni 1922.

Über die Verseifungsgeschwindigkeit des Formaldehydmethylacetats.

Von

Anton Skrabal und Maria Belavić.

(Eingegangen am 16. 10. 22.)

In Fortsetzung der Untersuchungen über die Hydrolysegeschwindigkeit der Acetale[1]), wo auf die Bedeutung des Studiums des Verhaltens der Mischacetale, vor allem der Alkylacylacetale, hingewiesen wurde, haben wir zunächst das Methylacetylacetal des Formaldehyds, das Formaldehydmethylacetat oder Methoxymethanolacetat

$$CH_3O \,.\, CH_2 \,.\, O \,.\, COCH_3$$

hinsichtlich seines Verhaltens bei der Verseifung untersucht. Über das Ergebnis ist im folgenden kurz berichtet.

Das Mischacetal wurde aus dem Monochlormethyläther CH_3OCH_2Cl durch Umsetzung mit Kaliumacetat gewonnen. Zur Darstellung des ersteren wurde im wesentlichen nach J. Houben und H. R. Arnold[2]) vorgegangen, mit dem Unterschiede, dass das HCl nicht einer Bombe entnommen, sondern mangels einer solchen aus $NaCl$ in konz. HCl und H_2SO_4 entwickelt und anfangs direkt, später durch ein Bunsenventil in den verschlossenen Reaktionskolben geleitet wurde. Nach der Umsetzung des Chloräthers mit Kaliumacetat[3]) wurde das Reaktionsprodukt der fraktionierten Destillation unterworfen und die Fraktionen, die abseits vom Siedepunkt des Formaldehydmethylacetats übergingen, neuerlich mit Kaliumacetat umgesetzt. Die guten Fraktionen wurden gesammelt und hernach so lange refraktioniert, bis sie den von M. H. Palomaa[4]) angegebenen Kochpunkt (119—120° bei 757 mm) zeigten.

---

[1]) A. Skrabal und A. Schiffrer, Zeitschr. f. physik. Chemie **99**, 290 (1921).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 4306 (1907).

[3]) Vgl. Chr. Friedel, Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 492 (1877) und E. Wedekind, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1383 (1903).

[4]) Ann. Acad. Scient. Fennicae, Ser. A, Tom. 4, Nr. 2 (1913).

Versuche, das Mischacetal aus Chlormethylacetat, das nach L. H. Ulich und R. Adams[1]) sehr leicht darzustellen ist, durch Umsetzung mit Methylalkohol oder Natriummethylat zu gewinnen, führten zu keinem guten Resultat[2]).

Gleich Palomaa konnten wir feststellen, dass das Formaldehydmethylacetat ein sehr leicht zersetzlicher Stoff ist. Wir haben daher zu den Messungen immer frisch bereitetes Material verwendet. Zur Kontrolle und zum Vergleich mit den Messungen von Palomaa[3]) haben wir das Mischacetal zunächst sauer verseift. Bezüglich der Berechnung aller Zeitversuche sei auf die eingangs zitierte Arbeit verwiesen. Die Temperatur betrug wieder 25°.

Versuch 1.

$0{\cdot}1\ CH_3O\,.\,CH_2\,.\,O\,.\,COCH_3 + 0{\cdot}1\ HCl.$

$t_2 - t_1$	$a - u$	$10^3 k'$
—	0·09416	—
8	0·08408	6·15
12	0·07104	6·10
17	0·05584	6·15
21	0·04164	6·05
25	0·02920	6·17
29	0·01964	5·94
36	0·01204	5·91
44	0·00624	6·48
		Mittel 6·12

Bei wechselnder Konzentration der Katalysatorsäure wurde gefunden:

HCl	0·1	0·05	0·02	0·01
$10^3 k'$	6·12	3·03	1·28	0·62.

Der Reaktionsfortschritt wurde immer durch Titration der gebildeten Essigsäure mit Baryt und Phenolphthalein als Indikator ermittelt. Die Konstanz der Koeffizienten erster Ordnung war bei allen Versuchen bis gegen Ende der Reaktion eine gute. Die Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Konzentration der Katalysatorsäure ist eine sehr deutliche. Für die Konzentrationseinheit von HCl folgt im Mittel $k' = 61{\cdot}95 \cdot 10^{-3}$ oder

$$k = 0{\cdot}1426,$$

in ausgezeichneter Übereinstimmung mit $k = 0{\cdot}143$, welchen Wert Palomaa in einem Versuche mit einem reinen Präparat gefunden hat.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 660 (1921).

[2]) Vgl. M. Descudé, Bull. Soc. Chim. [3] **27**, 1216 (1902).

[3]) Loc. cit.

Bei der alkalischen Verseifung des Ätheresters wurde dasselbe beobachtet wie seinerzeit bei der alkalischen Verseifung des Methylendiacetats: .Die unter der Annahme der Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Hydroxylionkonzentration berechneten Koeffizienten zweiter Ordnung zeigten bei der Verseifung mit Soda einen Anstieg, bei der langsameren Verseifung durch Borax genügende Konstanz. Wieder war die Konstanz im allgemeinen um so besser, je langsamer die Reaktion ging.

Von den angestellten Messungen geben wir der Raumersparnis halber nur zwei wieder.

Versuch 2.

$0{\cdot}1\ CH_3O\,.\,CH_2\,.\,OCOCH_3 + 0{\cdot}1\ Na_2CO_3.$

$t_2 - t_1$	$b - u$	$10^2 k$
—	0·0844	—
7	0·0732	0·56
10	0·0639	0·63
14	0·0554	0·69
20	0·0471	0·78
35	0·0390	0·72
60	0·0301	0·83
111	0·0213	0·92
152	0·0152	1·01

Versuch 3.

$0{\cdot}1\ CH_3O\,.\,CH_2\,.\,OCOCH_3 + 0{\cdot}1\ NaBO_2 + 0{\cdot}1\ HBO_2.$

$t_2 - t_1$	$b - u$	$10^3 k$
—	0·09762	—
67	0·09296	0·8
145	0·08308	1·0
291	0·06970	1·0
923	0·04532	1·2
552	0·03768	1·3
838	0·03020	1·3
1427	0·02344	1·2
		Mittel 1·2

Aus dem Boraxversuche berechnet sich für $[OH'] = 1$ unter Benutzung von $5{\cdot}7 \cdot 10^{-10}$ für die Dissoziationskonstante der Borsäure[1]) und 10^{-14} für das Ionenprodukt des Wassers:

$$k = 68.$$

[1]) H. Menzel, Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 276 (1922).

Für das Methylendiacetat wurde seinerzeit gefunden $k = 1100$ oder, unter Benutzung der obigen Umrechnungszahlen, $k = 952$.

Während also bei der saueren Verseifung die Essigsäurebildung aus dem Formaldehydmethylacetat rascher verläuft als aus dem Methylendiacetat, ist sie bei der alkalischen Verseifung eine langsamere Reaktion.

Die Geschwindigkeiten der Mischacetale in ihren Beziehungen zu denen der betreffenden Reinacetale zeigt folgende Übersicht:

	k_s	k_a
$CH_2(OCH_3)_2$	0·00153	unmessbar klein
$CH_2(OC_2H_5)_2$	0·00936	unmessbar klein
$CH_2(OCOCH_3)_2$ . . .	0·00805	952
$CH_2(OCH_3)(OCOCH_3)$	0·143	68
$CH_2(OC_2H_5)(OCOCH_3)$	0·520 [1]	noch nicht gemessen

Die Konstante k_a der alkalischen Verseifung der Mischacetale (Alkylacylacetale) liegt in der Mitte zwischen denen der beiden Reinacetale, die Konstante k_s der saueren Verseifung der Mischacetale ist wesentlich grösser als die der beiden Reinacetale.

Vom Standpunkt der Theorie ist hinsichtlich der Hydrolyse der Mischacetale folgendes System von Neben- und Folgewirkungen anzunehmen:

$$CH_2<^{O\,.\,COCH_3}_{OCH_3} + H_2O \xrightarrow{k_1' x'} CH_2<^{OH}_{OCH_3} + CH_3COOH \tag{1}$$

$$CH_2<^{O\,.\,COCH_3}_{OCH_3} + H_2O \xrightarrow{k_1'' x''} CH_2<^{O\,.\,COCH_3}_{OH} + CH_3OH \tag{1a}$$

$$CH_2<^{OH}_{OCH_3} \xrightarrow{k_2' y'} CH_2O + CH_3OH \tag{2}$$

$$CH_2<^{O\,.\,COCH_3}_{OH} \xrightarrow{k_2'' y''} CH_2O + CH_3COOH, \tag{2a}$$

wo die k die Geschwindigkeitskoeffizienten, die x und y die Umsatzvariablen sind.

Die Variable u, aus welcher unsere Konstanten k_s bzw. k_a einstufig berechnet wurden, ist $u = x' + y''$. Die Reaktionen (1) und (1a) sind Nebenwirkungen, die Reaktion (2) ist eine Folgewirkung von (1) und (2a) eine Folgereaktion von (1a).

[1]) Palomaa, loc. cit.

Die Folgereaktionen (2) bzw. (2a) verlaufen auch als Reaktionen der zweiten Stufe bei der Verseifung der Reinacetale $CH_2(OCH_3)_2$ bzw. $CH_2(OCOCH_3)_2$. Gelegentlich des Studiums der letzteren wurde der Beweis bzw. Wahrscheinlichkeitsbeweis dafür erbracht, dass 1. die Reaktionen (2) und (2a) durch $H^{\cdot}$ und OH' nicht katalysiert werden, also reine „Wasserverseifungen“ oder spontane Zerfallsreaktionen sind, und 2., dass sie in der Regel mit grosser Geschwindigkeit verlaufen gegenüber den Reaktionen der Vollacetale nach der ersten Verseifungsstufe. Speziell konnte hinsichtlich der Reaktion (2a) $k_2'' = 0{\cdot}5$ der Grössenordnung nach geschätzt werden.

Die nach (2) und (2a) reagierenden Stoffe sind aus der Klasse der Halb- oder Hemiacetale. Sie sind bisher kaum untersucht. Das wenige, was über ihre Isolierung, Reindarstellung und physikalischen Konstanten in der Literatur zu finden ist[1]), ist sehr nachprüfungsbedürftig. Erst in ganz jüngster Zeit hat sich das Interesse einiger Forscher den Hemiacetalen, und zwar den Hemialkylacetalen, zugewandt.

So führt H. Meerwein[2]) an, dass sich aliphatische Aldehyde ganz allgemein mit Alkoholen unter mehr oder weniger starker Wärmeentwicklung nach einer umkehrbaren Reaktion zu Aldehydalkoholaten oder Hemiacetalen verbinden.

Nach M. Bergmann[3]) sind die Halbacetale recht unbeständige Verbindungen, die ebenso leicht wieder zerfallen, wie sie sich bilden. Nach M. Bergmann und A. Mickeley[4]) verhält sich der δ-Aceto-n-Butylalkohol chemisch derart, dass man ihm ebensowohl die Formel eines Ketonalkohols $CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2OH$ wie die des Halbacetals

$$CH_3 . \underbrace{C(OH) . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2}_{O}$$

zulegen kann. Sie halten daher den Acetobutylalkohol für ein Gemisch beider Formen.

Das spezielle System Acetaldehyd-Äthylalkohol wurde phasentheoretisch sehr eingehend von H. L. de Leeuw[5]) untersucht. Dichte, Siedepunkte, Reaktionswärme, Viskosität, Brechungskoeffizient und

---

[1]) O. Jacobsen, Ber. d. d. chem. Ges. **4**, 215 (1871); A. Rénard, Ber. d. d. chem. Ges. **8**, 132 (1875).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **53**, 1829 (1920).

[3]) Naturwiss. **10**, 838 (1922).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **55**, 1390 (1922).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 284 (1911).

namentlich die Schmelzkurve erwiesen die Existenz zweier Verbindungen: $CH_3CHO . C_2H_5OH$ und $CH_3CHO . 2\,C_2H_5OH$. Die erste dieser Verbindungen hält de Leeuw für das Halbacetal, die zweite für eine Verbindung dieses Halbacetals mit einem weiteren Molekül Alkohol. Beide Verbindungen sind im Schmelzflusse dissoziiert und der Dissoziationsgrad nimmt mit der Temperatur zu.

Die Bildung des Halbacetals aus Aldehyd und Alkohol ist eine deutliche Zeitreaktion. Besonders bemerkenswert ist, dass sie ohne Katalysator mit erheblicher Geschwindigkeit verläuft, zum Unterschied von der Acetalbildung aus Aldehyd und Alkohol, die nur bei Gegenwart eines Katalysators eine merkliche ist.

Solche, die Acetalisierung des Aldehyds zum Vollacetal beschleunigende Katalysatoren sind HCl[1]), CH_3COOH[2]), H_2SO_4[3]), NH_4Cl[4]) und $CuSO_4$[5]).

Was für die Bildung von Halbacetal und Vollacetal erwiesen ist, werden wir auch für die reziproken Zerfallsreaktionen annehmen dürfen: Der Zerfall der Halbacetale verläuft unkatalysiert mit merklicher Geschwindigkeit, die Hydrolyse der Vollacetale zu Halbacetalen hingegen katalysiert. Für die Alkylacetale, die Äthernatur aufweisen, ist Wasserstoffion ein Katalysator; für die Acylacetale, die Esternatur besitzen, ist sowohl Wasserstoffion wie Hydroxylion ein wirksamer Katalysator bei der Hydrolyse.

Unsere aus der Kinetik der Acetale bezüglich der Koeffizienten der stufenweisen Hydrolyse gezogenen Schlüsse sind demnach mit den anderweitigen Erfahrungen verträglich.

In Ansehung dieser Sachlage müssen wir hinsichtlich der saueren Verseifung des Mischacetals nach unserem Stufenchema für $[H^{\cdot}] = 1$ schliessen, dass

$$k_s = k_1' + k_1'' = 0{\cdot}143. \qquad (3)$$

Unsere Zeitversuche geben nur Auskunft über die Summe $k_1' + k_1'' = k_s$, nicht aber über die einzelnen Werte von k_1' und k_1''.

Würden die reaktionsfähigen Gruppen (Methyl und Acetyl) in dem Mischacetal mit derselben Geschwindigkeit reagieren wie in den beiden Reinacetalen, würde also

---

1) E. Fischer und G. Giebe, Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 3053 (1897).
2) A. Geuther, Lieb. Ann. **126**, 62 (1863).
3) J. Böeseken und P. H. Hermans, Rec. Trav. Chim. **40**, 525 (1921).
4) R. D. Haworth und A. Lapworth, Journ. Chem. Soc. Lond. **121**, 76 (1922).
5) H. L. de Leeuw, loc. cit.

$$k_1' = 0{\cdot}5 \times 0{\cdot}00805 = 0{\cdot}004025$$
$$k_1'' = 0{\cdot}5 \times 0{\cdot}00153 = 0{\cdot}000765$$

sein, so würde für das Mischacetal

$$k_s = 0{\cdot}004025 + 0{\cdot}000765 = 0{\cdot}00479$$

gefunden werden müssen.

Weil aber $k_s = 0{\cdot}143$ gefunden wurde, folgt, dass die Gruppengeschwindigkeiten in dem Mischacetal andere sind als in den Reinacetalen, mit anderen Worten, die beiden Gruppen beeinflussen einander. Der richtige Ansatz muss daher lauten

$$k_s = 0{\cdot}004025 f + 0{\cdot}000765 g = 0{\cdot}143, \tag{4}$$

wo f und g Faktoren sind, die als Mass für die gegenseitige Beeinflussung gelten sollen.

Wenn es gelänge, eine der Umsatzvariablen x' und x'' zu ermitteln, so wären k_1' und k_1'' und damit auch f und g gegeben.

Vorläufig vermögen wir nur f und g abzuschätzen, und zwar auf Grund folgender Überlegung.

In gleicher Weise wie für Formaldehydmethylacetat Gleichung (4), gilt für die Geschwindigkeit k_s' der Verseifung des Formaldehydäthylacetat:

$$k_s' = 0{\cdot}004025 f' + 0{\cdot}00468 g' = 0{\cdot}520, \tag{5}$$

wo f' von f und g' von g im allgemeinen verschieden ist.

Weil aber Methyl und Äthyl nahverwandte Gruppen sind, können wir in erster Annäherung annehmen, dass die gegenseitige Beeinflussung von Methyl und Acetyl einerseits, Äthyl und Acetyl andererseits, die gleiche ist. Indem wir $f' = f$ und $g' = g$ setzen, folgt aus (4) und (5)

$$\left.\begin{aligned} f &= 17{\cdot}23 \\ g &= 96{\cdot}3 \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

und demgemäss

$$\left.\begin{aligned} k_1' &= 0{\cdot}004025 \times 17{\cdot}23 = 0{\cdot}06934 \\ k_1'' &= 0{\cdot}000765 \times 96{\cdot}3 = 0{\cdot}07366 \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

oder nach (3)

$$k_s = 0{\cdot}06934 + 0{\cdot}07366 = 0{\cdot}143. \tag{8}$$

Im Formaldehydmethylacetat erfolgt also die Verseifung des Acetyls 17 mal rascher als im Methylendiacetat, die des Methyls 96 mal rascher als im Methylal.

Um die analoge Rechnung für die alkalische Verseifung des Mischacetals durchzuführen, fehlt uns die Kenntnis von k_a der beiden Alkylreinacetale, deren alkalische Verseifungsgeschwindigkeit un-

messbar klein ist. Im Hinblick auf letztere Sachlage könnte man von vornherein geneigt sein, anzunehmen, dass bei der alkalischen Verseifung des Mischacetals nur das Acetyl reagiert, dessen Geschwindigkeit 68 für $[OH'] = 1$ dann im Mischacetal kleiner wäre als 476 im Reinacetal. Wenn aber wirklich k'_1 sehr gross gegenüber k''_1 wäre, dann würde in der zweiten Reaktionsstufe nur (2) verlaufen, ein Vorgang, der ohne azidimetrische Tönung vor sich geht. Dann würde aber die Berechnung der alkalischen Verseifungsgeschwindigkeit notwendig immer Konstanz des Koeffizenten ergeben müssen. Das Experiment zeigt aber bei raschen Verseifungen einen Gang des Koeffizienten.

Hieraus muss geschlossen werden, dass neben (1) und (2) auch (1a) und (2a) zu einem merklichen Ausmasse verläuft, dass demnach auch bei der alkalischen Verseifung k'_1 und k''_1 von der nämlichen Grössenordnung sind. An der gefundenen Geschwindigkeit 68 des Mischacetals hat also auch die Methylverseifung einen merklichen Anteil. Gegenüber den Gruppengeschwindigkeiten der Reinacetale wird im Mischacetal die Geschwindigkeit des Methyl ganz ungeheuer erhöht, die des Acetyls nur unwesentlich vermindert. Das mit Alkali rasch reagierende Acetyl zwingt gewissermassen in dem Mischacetal dem im Reinacetal unmessbar langsam reagierenden Methyl seinen Charakter auf, ohne dabei selbst an seiner Reaktionsfähigkeit eine sehr wesentliche Einbusse zu erfahren. Mit anderen Worten: Das Alkyl wird in den Mischacetalen acylähnlicher, das Acyl alkylähnlicher; ersteres mehr, letzteres weniger.

Sind dagegen, wie bei der saueren Verseifung, die Gruppengeschwindigkeiten in den Reinacetalen von derselben Grössenordnung, so erhöhen sich beide in dem Mischacetal durch gegenseitige Beeinflussung. Aber auch hier ist der Geschwindigkeitszuwachs der langsamen Gruppe ein grösserer als der der rascheren. Das langsamere Methyl (0·000765) hat in dem Mischacetal seine Geschwindigkeit auf das 69fache, das raschere Acetyl (0·004025) nur auf das 17fache erhöht.

Ein Gleichnis soll die Sache noch deutlicher machen: Ein Bündnis bedeutet für den Schwachen immer einen Gewinn, für den Starken aber nur dann, wenn der Bundesgenosse nicht allzu schwach ist. Aber auch in letzterem Falle ist der Gewinn, den der Starke aus dem Bündnis zieht, ein geringerer als der, den der Schwächere hat. Die Parität ist erst dann hergestellt, wenn beide Bundesgenossen gleich stark sind.

Das Verhalten der Mischacetale im Vergleich zu dem der betreffenden Reinacetale wirft einiges Licht auf die Theorie der Esterverseifung. In dem Ester $A-O-R$, wo A ein Acyl, R ein Alkyl bedeutet, sind die reaktionsfähigen Gruppen durch den Äthersauerstoff $-O-$ miteinander ebenso verknüpft wie durch die Kette $-O-C-O-$ in unseren Mischacetalen.

Die den Reinacetalen entsprechenden Stoffe sind im Falle des Esters einerseits der Äther $R-O-R$, andererseits das Säureanhydrid $A-O-A$.

Eine in der Esterchemie viel diskutierte Frage[1] ist nun die, ob bei der Verseifung des Esters das wirksame Agens (Wasser, Wasserstoffion, Hydroxylion) den Ester an der Stelle der Ätherbindung oder an der Stelle der anhydridischen Bindung angreift. Die Frage wurde schon einmal von uns dahin beantwortet[2], dass der Angriff an beiden Bindestellen erfolgt, und zwar bei allen drei Arten von Verseifungen, und wir werden in dieser Anschauung bestärkt durch das Ergebnis der Verseifung der Alkylacylacetale. Ja, so weit die Reaktionen (2) und (2a) unseres Schemas rasch gegenüber den Reaktionen (1) und (1a) verlaufen, so weit also (2) und (2a) aus der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeiten herausfallen, entsprechen die Nebenreaktionen (1) und (1a) der Mischacetalverseifung vollkommen den „Quasinebenreaktionen" der Esterverseifung.

Wie bei den Mischacetalen erhebt sich also auch bei den Estern die Frage nach den Beziehungen der Verseifungskonstanten der Quasinebenreaktionen des Esters zu denen des Äthers und Anhydrides. Über die drei Verseifungsgeschwindigkeiten der drei Stoffe, ist, falls wir Äthylacetat als Beispiel wählen, folgendes zu sagen:

	k_w	k_s	k_a
$(C_2H_5)_2O$	unmessbar klein	klein, aber messbar	unmessbar klein
$(CH_3CO)_2O$	0·19	gross	sehr gross[3]
$CH_3CO.O.C_2H_5$	kleiner als $6{\cdot}10^{-6}$	0·00658	6·7

Hier liegen die Verhältnisse nach allen drei Verseifungsarten ähnlich wie bei der alkalischen Verseifung des Formaldehydmethyl-

[1] Vgl. hierüber u. a. B. Holmberg, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2997 (1912); L. Smith und H. Olsson, Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 26 (1922).

[2] A. Skrabal und O. Ringer, Monatsh. f. Chemie **42**, 9 insbes. 26 (1921).

[3] Über eine Schätzung von k_a beim Essigsäureanhydrid siehe meine ungefähr gleichzeitig erscheinende Arbeit in den Monatsheften (A. S.).

acetats: Der Äther verseift nach allen drei Verseifungswegen sehr viel langsamer als das Anhydrid, der Ester liegt in der Mitte.

Wir werden daher schliessen dürfen: Im Äthylacetat reagiert sowohl das Äthyl wie das Acetyl, das erstere sehr viel rascher als im Äthyläther, das letztere wesentlich langsamer als im Essigsäureanhydrid. Die Konstanten der Esterverseifung sind die Summen aus den derart modifizierten Gruppengeschwindigkeiten.

Weil in den Estern die Kette zwischen A und R eine kürzere ist als in den Mischacetalen, wird die gegenseitige Beeinflussung der beiden Gruppen naturgemäss bei ersteren noch eine grössere sein als bei letzteren.

Zusammenfassung.

Es wurde das Mischacetal Formaldehydmethylacetat sauer und alkalisch verseift und die gefundenen Geschwindigkeiten mit denen der betreffenden Reinacetale (Methylal und Methylendiacetat) in eine Parallele gestellt.

Das Mischacetal verseift sauer wesentlich rascher als die beiden Reinacetale, die Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung des Mischacetals liegt in der Mitte zwischen den Geschwindigkeiten der Reinacetale.

Aus den experimentell gefundenen Zahlen wurde auf die Gruppengeschwindigkeiten in den Mischacetalen geschlossen und diese Betrachtung auf die gewöhnlichen Ester ausgedehnt.

Graz, Chemisches Institut der Universität.

Über das Uran Z und seine Muttersubstanz.

Von

Otto Hahn.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 10. 22.)

In einer in den chemischen Berichten[1]) erschienenen Mitteilung habe ich über die Auffindung einer neuen radioaktiven Atomart berichtet und die Ergebnisse etwa folgendermassen zusammengefasst.

In gewöhnlichen Uransalzen findet sich eine neue radioaktive Substanz mit den chemischen Eigenschaften des Protaktiniums; sie emittiert ziemlich weiche, aber komplexe β-Strahlen und hat eine Halbwertszeit von 6·7 Stunden.

Die Strahlungsintensität des neuen, vorläufig als Uran Z bezeichneten Körpers beträgt unter den beschriebenen Bedingungen rund 0·25% derjenigen Menge UX ($UX_1 + UX_2$), die aus gleichen Mengen Uran stammt.

Als Muttersubstanz kommt nur das UX_1 oder ein neues UX_1-Isotop in Frage. Im ersteren Falle erlitte das UX_1 einen dualen Zerfall, in einer Art, wie er bisher bei Radioelementen nicht beobachtet wurde. Im letzteren wäre die wahrscheinlichste Annahme die Existenz einer neuen Uranzerfallsreihe geringer Strahlungsintensität, deren einzelne Glieder sich als Isotope in die bekannte Uranradiumreihe einreihen. Das erste Glied dieser neuen Uranreihe könnte dann ein Uranisotop etwa vom Atomgewicht 240 sein und die bisher noch immer bestehende Diskrepanz zwischen dem Atomgewicht des Urans 238·2 und dem des Radiums 226·0 aufklären.

Seit meiner ersten ausführlichen Mitteilung sind eine Anzahl von Arbeiten von Neuburger erschienen, die sich rein spekulativ mit der

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **54**, 1131—1142 (1921).

Stellung des Uran Z zu den übrigen radioaktiven Stoffen befassen. In seiner ersten Mitteilung[1]) stellte er eine Anzahl von Zerfallsschemata auf, die ich in einer kurzen Erwiderung[2]) als den experimentellen Tatsachen nicht gehorchend ablehnen musste. Herr Neuburger hat dann in einer zweiten Mitteilung einige andere Zerfallsschemata als möglich aufgestellt, darunter auch das von mir angegebene, von ihm ursprünglich abgelehnte[3]).

In einer dritten Arbeit[4]) schliesslich hat Neuburger „gezeigt, dass auf Grund experimenteller Ergebnisse die Existenz von mehr als zwei Uranisotopen (U I und U II) nicht möglich ist“. Die Experimente, auf die sich Herr Neuburger bei dieser Annahme bezieht, entstammen im wesentlichen einer Arbeit von Lise Meitner und mir und betreffen das von uns zu 3% ermittelte Abzweigungsverhältnis des Protaktiniums zum Uran. Herr Neuburger hat seinen Beweis, dass nicht mehr als die schon bekannten zwei Uranisotopen existieren können auf die irrige Annahme gegründet, dass etwa noch vorhandene Isotopen die gleiche α-Aktivität haben müssten wie U I und U II.

Schon beim hypothetischen Aktinouran wäre dessen α-Aktivität aber nur 1,5% von der des Urans, bei einem eventuell neuen Uranisotop als Ursubstanz des Uran Z betrüge sie nur ein paar Promille. Ein Nachweis dieser α-Strahlen, neben denen das Uran I + Uran II mit den heutigen Hilfsmitteln, wäre natürlich ausgeschlossen. Der „experimentelle Beweis“ der Unmöglichkeit der Existenz neuer Uranisotope ist daher hinfällig.

Da man zu einer Aufklärung über die Stellung der neuen Atomart zu den übrigen Radioelementen nur durch genaue Untersuchungen herankommen kann, so habe ich mich vor allem bemüht, die Frage nach der Muttersubstanz des Uran Z einwandfrei aufzuklären. Es geschah dies durch quantitative Ausbeutebestimmungen von Uran Z aus möglichst verschieden alten Uran-X-Präparaten. Ausserdem wurde ein neuer Weg zur schnellen Abscheidung des Uran Z aus Uran X angegeben. Auch durch diese Versuche liess sich eindeutig feststellen, dass eine Beziehung des Uran Z zu der Aktiniumreihe, eine Möglichkeit, die von Piccard und Stahel ins Auge gefasst worden ist[5]), nicht statthaben kann.

---

[1]) Naturwissenschaften **9**, 235—236 (1921).
[2]) Naturwissenschaften **9**, 236 (1921).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **99**, 454—473 (1921).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **99**, 321—326 (1921).
[5]) Arch. **48**, 541—542 (1921); Physik. Zeitschr. **23**, 1 (1922).

I. Quantitative Bestimmung des Uran Z aus verschieden altem Uran X.

Wie schon in der ersten Mitteilung hervorgehoben wurde, lässt sich durch quantitative Bestimmungen des Uran Z aus Uran X-Präparaten, in denen es sich findet, ein Schluss auf die Muttersubstanz der neuen Atomart ziehen. Ist nämlich das Uran X, also das mit 24 Tagen Halbwertszeit zerfallende Thorisotop, die direkte Muttersubstanz des mit 6·7 Stunden Halbwertszeit zerfallenden Uran Z, so muss die absolute Ausbeute an Uran Z aus verschieden altem Uran X proportional der Halbwertszeit des Uran X abnehmen; mit anderen Worten, das Aktivitätsverhältnis von Uran Z : Uran X muss immer das gleiche bleiben. Ändert sich dagegen dieses Verhältnis im Laufe der Zeit, so sind Uran Z und Uran X unabhängig voneinander; im letzteren Falle muss in dem lange bekannten Uran X ein weiteres bisher unbekanntes Isotop stecken, das seinerseits die Muttersubstanz von Uran Z vorstellt.

Das ganze Problem läuft also daraus hinaus, möglichst genaue Uran Z-Bestimmungen in verschieden altem Uran X durchzuführen. Was früher schon vermutet wurde, hat sich im Laufe dieser Untersuchung leider sehr bestätigt: So einfach der Nachweis und auch die Abscheidung des Uran Z aus stärkeren Uran X-Präparaten ist, so schwierig und unsicher werden quantitative Versuche, die sich über grosse Zeiträume erstrecken. Es sind eine ganze Reihe von Fehlermöglichkeiten vorhanden, die die Resultate unsicher machen und deren allmähliches Herausfinden lange Zeit in Anspruch nahm. Es handelt sich ja um Präparate, die zur Zeit ihrer genauen Messung und Prüfung auf radioaktive Reinheit fast nie mehr als $^1/_{1000}$ der β-Strahlenaktivität des Urans X betragen, aus dem sie abgeschieden worden sind. Es ist daher wohl fast unnötig zu sagen, dass für diese Untersuchungen immer die gleichen, nie mit anderen radioaktiven Substanzen in Berührung gewesenen Laboratoriumsutensilien benutzt wurden; und dass auch in dem Laboratorium während der Zeit der Untersuchung keinerlei andere radioaktive Arbeiten vorgenommen werden konnten.

Das Prinzip der Abscheidung des Uran Z als Isotop des Protaktiniums war dabei ganz einfach. Sie konnte der von Lise Meitner und dem Verfasser[1]) angegebenen Methode zur Abscheidung des Protaktiniums aus Pechblende oder alten Uranpräparaten direkt nachgebildet werden. Die mit etwa 20 mg Eisenchlorid versetzte Uran Z-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **52**, 1812—1828 (1919); **54**, 69—77 (1921).

haltige Uran X-Lösung wird mit Ammoniak gefällt. Der feuchte Niederschlag wird in ein Platinschälchen übergeführt und dann mittels Flusssäure und H_2SO_4 die Trennung des löslichen Uran Z vom unlöslichen Uran X vollzogen. Als Träger für die radioaktiven Stoffe dienen etwa 10 mg Lanthannitrat und etwa 10 mg Tantalsäure. Das Uran X bleibt bei dem ungelösten Lanthanfluorid, das Uran Z geht mit dem Tantalfluorid und dem Eisenfluorid ins Filtrat. Das Filtrat wird eingedampft, die Schwefelsäure vertrieben und die Masse schwach geglüht. Das Tantal wird dabei in Säuren unlöslich, das Eisen löst sich auf und dient einerseits dazu, ein quantitatives Überführen des Tantals aus der Platinschale zu ermöglichen — bei Abwesenheit eines säurelöslichen Bestandteiles haftet die geringe Menge Tantal sehr fest an der Schale und lässt sich nur sehr schwer entfernen — andererseits dazu, die sehr geringen Mengen Uran X, die sich noch in der flusssauren Lösung befanden, praktisch vollständig zu entfernen.

Die vergleichende Messung des Uran X und Uran Z geschah früher direkt auf dem Filter. Später wurden aber beide Filter verascht und genau gewogene Mengen des Lanthans und Tantals in dünner Schicht auf Aluminiumfolien aufgestrichen zur Messung gebracht. Die Zahlen, die so erhalten wurden, zeigten aber noch immer schwankende Werte. Als Ursache stellte sich heraus, dass der Betrag der Extraktion des Uran Z durch die Flussäure von mancherlei Zufälligkeiten abhängt, die sich nicht kontrollieren lassen. Es ist dies auch klar, wenn man bedenkt, um welch geringe Anzahl von Atomen es sich bei dem Uran Z handelt, die von dem äusserst fein verteilten Lanthanfluorid trotz ihrer Löslichkeit in HF zu wechselndem Betrage adsorbiert werden können. Trotz möglichst gleichmässiger Arbeitsweise traten dadurch Ausbeuteschwankungen bis zu 50% auf, was sich teilweise auch schon an den ziemlich wechselnden Ausbeuten an Tantal zu erkennen gab.

Schliesslich wurde die letzterwähnte Fehlerquelle bei der Bestimmung des Uran Z-Gehaltes durch eine radioaktive Indikatormethode in zufriedenstellender Weise beseitigt. An Stelle der reinen Tantalsäure als Träger für das Uran Z wurde ein genau geeichtes Tantalsäure-Protaktiniumpräparat verwendet. Die klare Uran Z-haltige Uran X-Lösung wurde vor der Ammoniakfällung mit der klaren Protaktiniumlösung versetzt, deren α-Strahlenaktivität pro Milligramm Trägersubstanz genau bekannt war. Nach der Abtrennung des Uran Z vom Uran X konnte dessen Ausbeute aus dem Prozentsatz des wiedergefundenen Protaktiniums bestimmt werden und so eine weitere Fehlerquelle vermieden werden. Die Eichung des als Indikator verwendeten

Protaktiniums geschah auf folgende Weise: Durch mehrmaliges Umarbeiten eines mässig starken Protaktinium-Tantalpräparates wurde dieses völlig gereinigt; dann als wasserhaltiges Hydrat ausgefällt und bei 105° getrocknet, aber nicht geglüht, da es sonst zu schwer löslich würde. Von diesem Präparat wurden nun wechselnde Mengen, etwa zwischen 3 und 10 mg Substanz, in möglichst gleichmässiger Schicht auf Aluminiumfolien aufgestrichen und im α-Elektroskop gemessen. Die α-Strahlung ist unter 10 mg noch ungefähr proportional dem Gewicht, da die Schicht als dünn angesehen werden kann.

Eine Anzahl derartiger Messungen zeigt folgende Tabelle:

Substanzmenge pro mg	gef. Aktivität pro mg
3·5	29·3
4·6	27·5
5·8	26·1
6·3	27·4
6·6	25·2
7·9	24·7
	im Mittel 26·7 Einheiten pro mg

Im allgemeinen ist danach der wahrscheinliche Fehler, den man begeht, wenn man innerhalb der angegebenen Gewichtsmengen ein Protaktiniumpräparat aufstreicht, wohl nicht grösser als 10% vom Mittelwert. Wurden nun z. B. 10 mg Substanz zu dem Uran X gegeben, also 267 Einheiten, und wurden nach der Herstellung des Uran Z nur 187 Pa-Einheiten = 70% wiedergefunden, so ist auch die Ausbeute an dem isotopen Uran Z nur 70% und muss in Rechnung gestellt werden.

Der schliesslich eingeschlagene Arbeitsgang sei hier kurz wiedergegeben. Er wurde bei allen späteren Uran Z-Bestimmungen soweit als möglich genau innegehalten. Etwa 10—11 mg Protaktinium-Tantalsäure wurden in einer Platinschale mit reiner Flusssäure versetzt und auf dem Wasserbade zur klaren Lösung gebracht. Dann wird die überschüssige Flusssäure so weit als möglich verdampft und die Tantallösung stark mit Wasser verdünnt; die ungefähr klare Lösung wird nun in die schwachsaure Eisenchlorid-Uran X-Lösung unter Umrühren eingegossen. Im allgemeinen bleibt die Lösung klar oder ziemlich klar. Eine Trübung zeigt die beginnende Fällung von Tantalsäure an, was aber kaum einen Fehler bedingen dürfte, da diese gefällte Tantalsäure in Flusssäure leicht löslich ist. Die Flüssigkeit wird

nun mit Ammoniak in geringem Überschuss versetzt, aufgekocht, absitzen gelassen und kalt filtriert. Letzteres ist wichtig, weil Tantalfluorid in heissem Ammoniak nicht oder nur sehr unvollkommen ausfällt. Der Niederschlag enthält jetzt das Protaktinium und das Uran *X* innig vermischt; er wird in ein Platinschälchen gespült und dort $1^1/_2$ bis 2 Tage stehen gelassen. Dies geschieht, um sicher zu sein, dass das Uran *Z* bei der Extraktion mit Flusssäure im Gleichgewicht vorhanden ist; es hätte ja bei der Vorbereitung der Uran *X*-Lösung vielleicht irgendwo durch Adsorption entfernt werden können (z. B. an Filtrierpapier). Das die aktiven Stoffe enthaltende Eisen-Tantalhydroxyd wird dann in der angegebenen Weise, eventuell nach Zugabe von etwa 10 mg Lanthannitrat, auf Protaktinium + Uran *Z* verarbeitet. Die Zeit, zu der die Filtration der flusssauren Uran *Z*-*Pa*-Lösung von dem ungelösten *UX* vorgenommen wurde, wird notiert, da sie zur Berechnung der *UZ*-Ausbeute gebraucht wird. Das Uran *X*-Filter und das farblose Tantalfilter werden verascht, gewogen und aliquote Mengen auf Aluminiumfolien in dünner Schicht aufgestrichen. Von der Flusssäurefiltration bis dahin sind etwa $2^1/_2$—3 Stunden Zeit erforderlich.

Die Messung des mit dem Protaktinium als Indikator versetzten Uran *Z* geschieht nun auf dreierlei Weise. Einerseits wird das Uran *Z* in einem geschlossenen β-Elektroskop untersucht, bei dem der Boden abwechselnd mit 0·03 oder 0·07 mm Aluminium abgeschlossen werden kann. Das α-strahlende Protaktinium kommt in keinem der beiden Fälle zur Wirksamkeit. Die ziemlich weichen Uran *Z*-β-Strahlen werden durch die dünne Aluminiumschicht günstiger gemessen, als durch die dicke. Die Intensitäten sind daher grösser als bei Verwendung der dickeren Aluminiumfolie. Bei der dickeren Folie wird das stets vorhandene Uran *X* relativ günstiger gemessen, das Uran *Z* ist immer recht schwach. Dagegen kommt hier der wechselnde Einfluss der nie ganz gleichen Schichtdicke weniger in Frage und zur Kontrolle sind daher die niedrigen Werte bei Verwendung der dicken Folie auch von Bedeutung. Ausserdem wird schliesslich das gleiche Uran *Z*-Präparat noch im α-Elektroskop gemessen, um die Ausbeute an Protaktinium zu bestimmen.

Die Abnahme des Uran *Z*-Präparates wird in den verschiedenen Elektroskopen gemessen, bis es praktisch zerfallen ist, was nach 2—3 Tagen der Fall ist. Übrig bleibt das Protaktinium und die beim Uran *Z* verbliebene geringe Spur Uran *X*, die sich gegenüber dem Uran *Z* aber noch stark bemerkbar macht. Das Protaktinium wird, wie schon erwähnt, als α-Strahler in dem β-Elektroskop nicht mit-

gemessen. Die Aktivität in diesem rührt also nach ein paar Tagen nur vom Uran X her. Dessen Menge wird mit Hilfe der Halbwertszeit vom Uran X (24 Tage) auf die Zeit der ersten Messung umgerechnet. Die Differenz der direkt ermittelten Zahl und dem Uran X-Wert ergibt die Aktivität des Uran Z zur Zeit der ersten Messung. Mittels seiner Halbwertszeit (6·7 Stunden) ergibt sich dann leicht dessen Aktivität zur Zeit Null, also zur Zeit des Abfiltrierens vor der Hauptmenge des Uran X. Aus dem Verhältnis der aufgestrichenen Tantalmenge zur gesamten gefundenen Tantalmenge ergibt sich die Gesamtmenge des Uran Z zur Zeit Null.

Nun muss noch die Ausbeute bestimmt werden, mit der das Uran Z überhaupt gewonnen wurde. Dies geschieht durch die Messungen im α-Elektroskop. Nach einigen Tagen rührt die Aktivität im α-Elektroskop nur noch von dem Protaktinium und dem übriggebliebenen Uran X her. Durch vergleichende Messungen dünner Schichten Uran X im α- und β-Elektroskop wurde ein für allemal festgestellt, wie stark sich eine im β-Elektroskop gemessene Menge Uran X im α-Elektroskop beteiligt; sie betrug in unserem Falle rund 66 %. Die Uran X-Aktivität im α-Elektroskop erfahren wir also durch Multiplikation des Uran X-Wertes im β-Elektroskop mit 0·66. Aus der Differenz zwischen der im α-Elektroskop gefundenen Totalaktivität nach einigen Tagen und der des Uran X ergibt sich die Aktivität des Protaktiniums. Die Gesamtmenge wird wieder aus dem Verhältnis der aufgestrichenen Tantalsäuremenge zur gefundenen bestimmt. Man erhält nun direkt die wirkliche Ausbeute an Protaktinium und damit an seinem Isotopen Uran Z aus dem Verhältnis der gefundenen Aktivität zur ursprünglich zugegebenen. Ganz ebenso wie hier beschrieben, wird das Uran Z in dem mit der dicken Folie abgeschlossenen Elektroskop bestimmt.

Man hat so die genau korrigierten Werte für das Uran Z. Diese Werte werden nun verglichen mit den Aktivitätswerten für das zum gleichen Versuch gehörige Uran X, und man erhält die Beteiligung der Strahlung des Uran Z zu dem Uran X ($X_1 + X_2$) in den genannten Elektroskopen.

Beispiel einer Ausbeutebestimmung.

Zum klareren Verständnis seien an einem konkreten Beispiel die gefundenen Zahlen und ihre Auswertung wiedergegeben:

UX vom 10. 10. 1921

zugegeben 10·5 mg Pa-Tantalsäure (pro mg 34 E.) = 357 Aktivitätseinheiten

Nullzeit = Filtration = 15. 10. 9·50 vormittags.

Bestimmung des Uran Z.

Gefunden 5·4 mg Ta_2O_5; aufgestrichen 3·8 mg = der $^1/_{1\cdot 42}$ te Teil.

β-Elektroskop mit 0·03 mm *Al.*	
15. 10. 1 Uhr nachm. . . .	48·9 $UZ + UX$
18. 10. 9·30 Uhr vorm. .	25·7 UX
hieraus UX am 15. 10. 1 Uhr nachm.	27·9 UX
hieraus UZ am 15. 10. 1 Uhr nachm.	21·0
hieraus UZ zur Zeit Null	29·4
„ extrahierte Gesamtmenge UZ 29·4 · 1·42 .	41·8
hieraus unter Berücksichtigung der rechts gefundenen Ausbeute von 70%	**59·8** wirkliche Gesamtmenge UZ.

α-Elektroskop.	
18. 10. . . . . $Pa + UX$	193·0
UX allein 25·7 · 0·66	17·1
Pa allein	175·9
extrahierte Pa-Gesamtmenge 175·9 · 1·42	250·0
zugegebene Pa-Menge	352·0
also Ausbeute	70%

Bestimmung des Uran X.

Gefunden 6·45 mg Lanthanfluorid.

Aufgestrichen 3·85 mg Lanthanfluorid, also der $^1/_{1\cdot 68}$ te Teil.

β-Elektroskop mit 0·03 mm *Al*, 30 Teilstriche mit $^1/_{50}$-Sekunden-Uhr gemessen:

$$15.\ 10.\ 1921 \text{ gefunden} = 2227 \text{ Einheiten}$$

$$2227 \cdot 1{\cdot}68 = 3740 \quad \text{„}$$

Auf 5 Teilstriche umgerechnet 3740 · 6 = 22425 = Gesamtmenge UX.

Hieraus $UZ : UX = 59{\cdot}8 : 22425 = 2{\cdot}7$ ‰.

Der Einfachheit halber wurden bei dem angeführten Beispiel nur die Anfangs- und Endzahlen der Messungen wiedergegeben. In Wirklichkeit wurden genaue Messungsreihen durchgeführt. Man kann dann nämlich nach Abzug des Uran *X* die Abklingung des Uran *Z* kontrollieren. Irgendwelche Infektion mit anderen radioaktiven Stoffen oder andere Unregelmässigkeiten würden sich dann geltend machen.

Die Messung in dem mit 0·07 mm Aluminium abgeschlossenen Elektroskop geschah auf genau dieselbe Art und braucht wohl nicht besonders aufgeführt zu werden.

Man sieht, die Methode ist etwas umständlich, aber wohl einwandfrei. Eine Bestimmung dauert von der Herstellung des gemein-

samen UX-Pa-Niederschlages bis zum Ende der Messung 5—6 Tage. Bei starken Uran X-Präparaten geht die Arbeit recht gut. Grösser werden die Fehlermöglichkeiten, wenn das UX auf wenige Prozent seiner Anfangsaktivität gefallen ist.

Zeitraubend ist auch die Wiederverwendung eines für eine UZ-Bestimmung benutzten auf Aluminium aufgetragenen Uran X-Films. Dieses Uran X enthält ja immer noch einen grösseren oder kleineren Teil des zugesetzten Protaktiniums. Vor einem neuen Versuch muss dieses quantitativ abgetrennt werden, weil sonst die Ausbeutebestimmungen durch neu zugefügtes Protaktinium fehlerhaft würden. Die Abtrennung geschah in diesen Fällen durch Aufschliessen des Lanthanfluorides mit Natriumbisulfat, Ausfällen des Lanthansulfats mit Ammoniak und Extraktion des Pa mit Flusssäure. Dieser Prozess wurde, um sicher die letzten Mengen Protaktinium zu entfernen, dreimal durchgeführt. Ohne gewisse Verluste an Uran X geht dies natürlich nicht. Da es bei den Uran Z-Bestimmungen aber immer nur auf das Verhältnis von $UX : UZ$ ankommt, so schadet ein Verlust an Uran X bei der Vorbereitung des Versuches nichts.

Nach der beschriebenen Methode werden nun eine Anzahl solcher Uran Z-Bestimmungen aus verschieden altem Uran X durchgeführt, das aus mehreren Kilogramm Urannitrat gewonnen war. Der Prozentsatz $UX : UZ$ war innerhalb gewisser Fehlergrenzen praktisch der gleiche. Das Uran Z scheint also proportional dem UX abzunehmen, was für UX_1 als Muttersubstanz des UZ spricht. Leider liessen sich die Versuche nicht sehr lange fortsetzen, die Intensitäten werden entsprechend dem abnehmenden UX bald so gering, dass genaue Bestimmungen nur 2 bis 3 Monate lang durchführbar sind. Um die Frage genauer zu prüfen, musste daher ein viel stärkeres Uran X gewonnen werden, so dass sich z. B. noch aus 1—2% der ursprünglichen Menge das Uran Z quantitativ bestimmen liess. Ein solches sehr starkes Uran X wurde durch Verarbeitung von 100 kg Urannitrat gewonnen. Die chemische Fabrik von C. A. F. Kahlbaum in Adlershof bei Berlin stellte uns eine derartig grosse Menge Uransalz im Frühjahr 1921 freundlichst zur Verfügung und hat auch die erste Anreicherung des Urans X durch Umkristallisieren des Nitrats in der Fabrik vorgenommen, wofür wir der Firma auch hier unseren besten Dank sagen möchten. Die weitere fraktionierte Kristallisation von einigen Kilogramm abwärts haben wir dann hier vorgenommen und das Uran X aus den letzten Mutterlaugen nach bekannten Methoden gewonnen. Es würde zu weit führen, den einzelnen Herstellungsweg hier zu beschreiben. Die definitive Konzentrierung des Thor-

isotops Uran X geschah durch mehrfache Behandlung mit Flusssäure $+ H_2SO_4$, wobei das Uran X hauptsächlich mit Erdalkalisulfaten und Erdfluoriden zurückbleibt. Die weitere Trennung geschah nach dem Aufschluss mit Natriumbisulfat durch Thiosulfatfällungen, die bekanntlich das Thor fällen, Eisen, Lanthan usw. in Lösung lassen. Der ganze Prozess dauerte ein paar Wochen und resultierte in einer an Gewicht sehr geringen Menge höchst aktiven Uran X, dessen Stärke etwa 50 kg Urannitrat entsprach.

Mit Teilen dieses Präparates wurden nun ausser einigen anderen Versuchen vor allem weitere Uran Z-Bestimmungen durchgeführt und zwar entsprechend seinem allmählichen Zerfall mit immer grösseren Anteilen, schliesslich mit der ganzen Menge. Die letzte Bestimmung wurde gemacht, als das Uran X 156 Tage alt war, also auf 1·1% seines Anfangswertes gefallen war. Während nun vorher alle Werte innerhalb gewisser Grenzen ein gleiches Verhältnis von Uran X und Uran Z ergeben hatten, fällt gerade der allerletzte Wert wesentlich aus den anderen Zahlen heraus. Er gab weniger als die Hälfte der üblichen Ausbeute. Eine sichere Erklärung hierfür kann ich nicht angeben, muss aber nach dem ganzen Verlauf der Ausbeutekurve annehmen, dass der Wert falsch ist. Um sicher zu gehen, wurden nach dieser Bestimmung noch einige weitere Bestimmungen mit wieder neu bereitetem UX gemacht. Leider war es nicht mehr möglich, 100 kg Urannitrat zum Umkristallisieren zu erhalten. Die höchste Menge war 2 mal je 10 kg, mit deren Uran X wieder der frühere Wert für das Uran Z erhalten wurde. Restlos zufriedenstellend ist die wichtige Frage nach der Muttersubstanz des Uran Z also noch nicht gelöst. Aber es scheint aus der folgenden Tabelle doch mit ausserordentlicher Wahrscheinlichkeit hervorzugehen, dass das Uran Z in einer direkten genetischen Beziehung zu dem altbekannten UX steht.

In der Tabelle 1 sind die Uran Z-Ausbeuten aus verschieden alten U-X-Präparaten mit steigendem Alter der Präparate zusammengestellt. In der ersten Kolumne steht das Alter des Uran X in Tagen seit der Abtrennung vom Uran, in der zweiten Kolumne der Prozentsatz des nach dieser Zeit noch vorhandenen Uran X; die dritte Kolumne bringt die Ausbeute an Uran Z in dem mit 0·03 mm Al verschlossenem Elektroskop, die vierte Kolumne die Ausbeute in dem mit 0·07 mm verschlossenen. Die Ausbeute ist hier, wie schon oben erwähnt, kleiner, weil das Uran Z in diesem Elektroskop wesentlich ungünstiger gemessen wird, als in dem ersteren.

Tabelle 1.

Ausbeuten an Uran Z aus verschieden altem Uran X.

Alter des UX in Tagen	Menge des zu dieser Zeit noch vorhandenen UX	Aktivität durch 0·3 mm Al $UZ : UX$ in ‰	Aktivität durch 0·07 mm Al in ‰
2	94·0	2·67	1·14
4	88·8	2·68	1·17
5	86·5	2·44	1·07
12	70·6	2·70	1·19
15	64·8	2·80	1·14
18	59·4	2·70	1·15
53	21·7	2·85	1·27
82	9·4	2·38	1·14
97	6·0	3·02	1·[illegible]4
136	1·95	2·79	1·18
156	1·07	(1·13)	—
		Mittel 2·70	Mittel 1·18

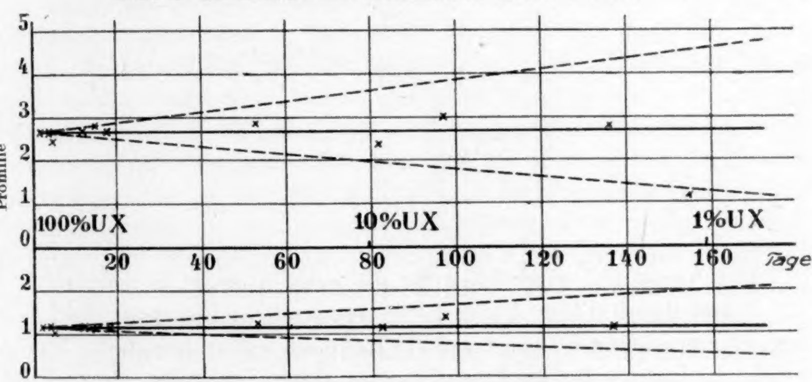


Fig. 1.

Diese Resultate finden sich in der Fig. 1 graphisch wiedergegeben. Ausserdem sind in der Figur noch je zwei gestrichelte Linien angebracht. Diese geben den theoretischen Verlauf der Uran Z-Ausbeuten an, wenn dessen Muttersubstanz nicht das mit 24 Tagen abnehmende Uran X wäre, sondern ein neues Uran X-Isotop, dessen Halbwertszeit sich um 3 Tage von der des Uran X unterschiede. Die obere Linie gibt die Ausbeuten für eine mit 27 Tagen, die untere Kurve die für eine mit 21 Tagen Halbwertszeit zerfallende hypothetische Muttersubstanz des Uran Z.

Mit Ausnahme des einen schon erwähnten stark herausfallenden Wertes liegen alle experimentell gefundenen Uran-Z-Ausbeuten innerhalb der gestrichelten Linien.

Ein neues Uran X-Isotop als Muttersubstanz vom Uran Z müsste also innerhalb 2, höchstens 3 Tagen die gleiche Halbwertszeit haben, wie das gewöhnliche Uran X. Dies ist, wenn man die anderen radioaktiven Isotopen zum Vergleich heranzieht, ausserordentlich unwahrscheinlich. Ich muss mich allerdings mit der hier angegebenen Einschränkung auf einige Tage begnügen. Eine noch engere Eingrenzung durchzuführen, etwa durch noch stärkere Präparate oder bessere Methoden, dazu sehe ich zur Zeit keinen Weg.

Man darf daher wohl aus den Resultaten der Ausbeutebestimmungen den Schluss ziehen, dass die Muttersubstanz des Uran Z kein neues UX-Isotop sondern das gewöhnliche Uran X ist.

Das Zerfallschema der ersten Umwandlungen des Urans ist danach also das in meiner früheren Mitteilung als wahrscheinlich angegebene.

U I
|
UX_1
β ↙ ↘ β
UX_2 UZ
β ↘ ↙ β
U II
|

Der Name UZ wird daher für die neue Atomart beibehalten.

Dieses Resultat lässt leider die unverständliche Diskrepanz zwischen dem Atomgewicht des Urans und des Radiums weiter bestehen. Irgendwelche Andeutung für die Existenz einer neuen Uranreihe, deren erstes Glied etwa das Atomgewicht 240 hätte, hat sich durch die vorliegenden Versuche nicht ergeben.

II. Absorption der β-Strahlen des Uran Z.

Schon in der früheren Mitteilung über das Uran Z wurde angegeben, dass die β-Strahlen des Urans Z ziemlich absorbierbar sind, und eine vorläufige Absorptionskurve ergab zwischen 0 und 0·3 mm Aluminium eine Halbwertsdicke der β-Strahlen in Aluminium, die in den angegebenen Grenzen von 0·04 mm auf etwa 0·12 mm anstieg. (In der damaligen Zusammenfassung der Ergebnisse ist statt der ersten Zahl 0·04 durch Druckfehler der Wert 0·014 mm angegeben.)

Die damals gefundenen Zahlen konnten nur als provisorische bezeichnet werden, denn einerseits war das Präparat nicht genügend stark, um mit grösseren Schichtdicken absorbierender Folien geprüft zu werden, andererseits war nicht auf das in dem Uran Z enthaltene Uran X korrigiert worden. Obgleich dessen Gehalt nur sehr gering war — zur Zeit Null betrug er nur $^1/_2$ % — so macht sich dies halbe Prozent aber bei dickeren Schichten sehr viel stärker bemerkbar und kann dann nicht mehr vernachlässigt werden. Es wurde daher mit einem stärkeren Uran Z von neuem eine genaue Absorptionskurve aufgenommen, der Betrag des Uran X genau festgestellt und in Rechnung gesetzt. Das Uran Z wurde, wie schon früher, für diesen Zweck dadurch besonders gereinigt, dass in seiner flusssauren Lösung eine weitere Lanthanfällung vorgenommen wurde. Dadurch wird noch ein beträchtlicher Teil des in der Flusssäure gelösten Uran X niedergeschlagen, das Uran Z wird reiner. In der Tat enthielt auch dieses Uran Z zur Zeit Null, weniger als 2 % UX. Mit diesem Präparat wurde dann eine möglichst genaue Absorptionskurve seiner Strahlen mit $^1/_{100}$ mm Al-Folien vorgenommen, und zwar steigend von 0 bis 57 Folien, wobei die zur Abdeckung des Elektroskops verwendeten 0·02 mm Al nicht mitgerechnet sind. Bei den höheren Schichtdicken macht die anwesende geringe Uran UX-Menge wegen seiner durchdringenden Strahlung schon sehr viel aus. Um nun das zu jeder einzelnen Messung zugehörige Uran X zu bestimmen, wurde folgendermassen verfahren. Einerseits wurde in dem gleichen Elektroskop unter genau denselben Bedingungen eine genaue Absorptionskurve der β-Strahlen von UX ($UX_1 + X_2$) als Hilfskurve aufgenommen, die bei dünnen Schichten wegen der stark absorbierbaren UX_1-Strahlen durchaus keinen exponentialen Verlauf nimmt. Dann wurde das in dem zur Aufnahme der Absorptionskurve verwendeten Uran Z enthaltene Uran X dadurch genau bestimmt, dass nach dem Zerfall des Uran Z, also nach etwa drei Tagen eine Anzahl weiterer Messungen mit mehreren Schichtdicken Aluminium vorgenommen wurden. Aus der genauen Hilfskurve für die Absorption des Uran X lässt sich nun der für jede beliebige Schichtdicke zugehörige Wert für das Uran X — nach der Umrechnung auf die Zeit der Messung — ablesen. Man erhält dann durch Subtraktion des UX von der Gesamtstrahlung die Werte für das Uran Z. Diese Werte sind nun noch auf den Zerfall des Uran Z während der Absorptionsmessung zu korrigieren. Man erhält so schliesslich die einwandfrei auf die jeweiligen Uran X-Beteiligung und dem Uran Z-Zerfall korrigierten Werte für die Absorption der Uran Z-

Strahlen. Es würde zu weit führen, die genaue Berechnung hier im einzelnen anzuführen. In der Tabelle 2 sind daher nur die gefundenen Zahlenwerte systematisch zusammengestellt. Als Nullwert

Tabelle 2.

Zeit der Messung in Stunden	Anzahl der $^1/_{100}$ mm *Al*-Folien	Gefundene Aktivität $UZ + UX$	UX	UZ Ohne Berücksichtigung des Zerfalls während der Messung	UZ Nach Berücksichtigung seines Zerfalls
— 0·5	0	533	14·14	518	492
— 0·4	1	401	12·60	388·4	372
— 0·3	3	264	10·66	253·3	245·8
— 0·2	5	192	9·97	182	177
— 0·1	7	146	9·48	136·5	134·7
0	11	96·5	8·64	87·9	87·9
0·2	15	68·5	8·09	60·4	62·1
0·33	19	51·5	7·63	43·9	45·5
0·64	23	40·3	7·18	33·1	36
0·9	28	30·5	6·63	23·9	26·2
1·2	33	24·5	6·17	18·3	20·8
1·4	38	19·7	5·67	14·0	16·3
1·64	43	16·8	5·26	11·5	13·6
1·8	48	14·4	4·84	9·6	11·6
2·05	53	12·0	4·47	7·5	9·3
2·4	57	10·6	4·19	6·4	8·1

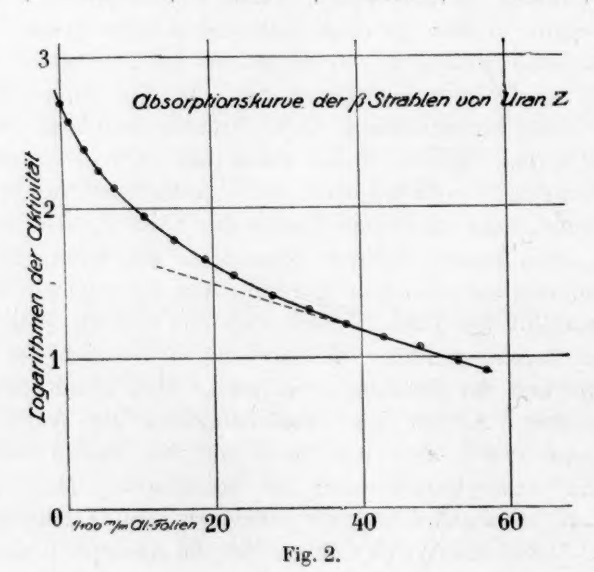


Fig. 2.

der Zeit wurde der Wert bei 11 Aluminiumfolien eingesetzt. Die Zeit der früheren Messungen mit dünneren Folien wurde daher negativ genommen.

Aus der Tabelle ersieht man deutlich die wachsende Beteiligung des Uran X bei zunehmenden Schichtdicken Aluminium. Bei 0-Folien beträgt die Beteiligung $UX : UZ$ zur Zeit der Messung knapp 2·9 %, bei 28 Folien 25 % und bei 57 Folien 51·6 %; ein Zeichen, wie sehr viel durchdringender die UX-β-Strahlen sind.

Die logarithmische Absorptionskurve des reinen UZ, wie sie sich aus der letzten Spalte der Tabelle 2 ergibt, ist in Fig. 2 wiedergegeben.

Die Strahlung ist anfangs recht weich, sie wird aber bald durchdringender und von etwa 0·4 mm Al ab erfolgt die Absorption exponential mit einer Halbwertsdicke von 0·19 mm Al. Als Absorptionskoeffizienten ergeben sich daraus die Werte λ von 270—36 cm^{-1}. Die Strahlung des Uran Z ist über den gesamten gemessenen Bereich durchdringender als die sehr weiche β-Strahlung des Uran X_1, aber viel absorbierbarer als die Strahlung des Uran X_2.

III. Neuer Weg zur schnellen Abscheidung von Uran Z; Abzweigungsverhältnisse des Uran Z zum Uran.

Der oben eingehend beschriebene Darstellungsweg für das Uran Z ist dann zweckmässig, wenn es sich um die quantitative Bestimmung des Uran Z im Uran X handelt. Durch das als Indikatorsubstanz zugegebene Protaktinium lässt sich die Ausbeute an tatsächlich gewonnenem Uran Z bestimmen und die Zuverlässigkeit der Methode dürfte wohl nicht ernstlich in Frage stehen. Der Weg ist aber ziemlich mühsam, dauert lange und um das mit dem Protaktinium künstlich infizierte Uran X wieder für eine quantitative Bestimmung vorzubereiten, ist eine langwierige Reinigung des Uran X erforderlich.

Im folgenden soll nun eine sehr viel schnellere Methode zur Abscheidung des Uran Z kurz besprochen werden, die den Vorzug sehr grosser Einfachheit hat, die aber nicht so genau ausgearbeitet wurde, dass sie immer von vornherein ein günstiges Resultat verbürgt. Auch die neue Methode ist eine Indikatormethode, aber an Stelle des langlebigen α-strahlenden Protaktiniums dient das sehr kurzlebige β-strahlende Uran X_2. Dieses von Fajans und Göhring entdeckte Protaktiniumisotop hat eine Halbwertszeit von 1·15 Minuten. Kurz nach seiner Auffindung haben es Lise Meitner und ich auf eine sehr bequeme Methode dadurch nachgewiesen, dass wir eine saure Uran X-

Strahlen. Es würde zu weit führen, die genaue Berechnung hier im einzelnen anzuführen. In der Tabelle 2 sind daher nur die gefundenen Zahlenwerte systematisch zusammengestellt. Als Nullwert

Tabelle 2.

Zeit der Messung in Stunden	Anzahl der $^1/_{100}$ mm *Al*-Folien	Gefundene Aktivität $UZ + UX$	UX	UZ	
				Ohne Berücksichtigung des Zerfalls während der Messung	Nach Berücksichtigung seines Zerfalls
— 0·5	0	533	14·14	518	492
— 0·4	1	401	12·60	388·4	372
— 0·3	3	264	10·66	253·3	245·8
— 0·2	5	192	9·97	182	177
— 0·1	7	146	9·48	136·5	134·7
0	11	96·5	8·64	87·9	87·9
0·2	15	68·5	8·09	60·4	62·1
0·33	19	51·5	7·63	43·9	45·5
0·64	23	40·3	7·18	33·1	36
0·9	28	30·5	6·63	23·9	26·2
1·2	33	24·5	6·17	18·3	20·8
1·4	38	19·7	5·67	14·0	16·3
1·64	43	16·8	5·26	11·5	13·6
1·8	48	14·4	4·84	9·6	11·6
2·05	53	12·0	4·47	7·5	9·3
2·4	57	10·6	4·19	6·4	8·1

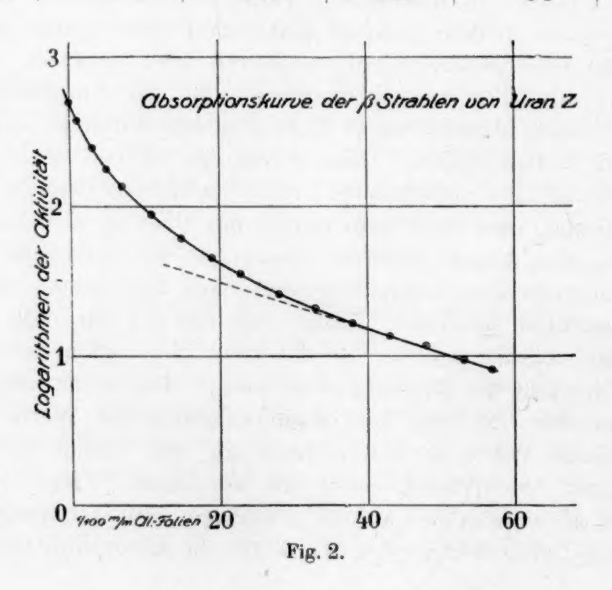


Fig. 2.

der Zeit wurde der Wert bei 11 Aluminiumfolien eingesetzt. Die Zeit der früheren Messungen mit dünneren Folien wurde daher negativ genommen.

Aus der Tabelle ersieht man deutlich die wachsende Beteiligung des Uran X bei zunehmenden Schichtdicken Aluminium. Bei 0-Folien beträgt die Beteiligung $UX:UZ$ zur Zeit der Messung knapp 2·9 %, bei 28 Folien 25 % und bei 57 Folien 51·6 %; ein Zeichen, wie sehr viel durchdringender die UX-β-Strahlen sind.

Die logarithmische Absorptionskurve des reinen UZ, wie sie sich aus der letzten Spalte der Tabelle 2 ergibt, ist in Fig. 2 wiedergegeben.

Die Strahlung ist anfangs recht weich, sie wird aber bald durchdringender und von etwa 0·4 mm Al ab erfolgt die Absorption exponential mit einer Halbwertsdicke von 0·19 mm Al. Als Absorptionskoeffizienten ergeben sich daraus die Werte λ von 270—36 cm^{-1}. Die Strahlung des Uran Z ist über den gesamten gemessenen Bereich durchdringender als die sehr weiche β-Strahlung des Uran X_1, aber viel absorbierbarer als die Strahlung des Uran X_2.

III. Neuer Weg zur schnellen Abscheidung von Uran Z; Abzweigungsverhältnisse des Uran Z zum Uran.

Der oben eingehend beschriebene Darstellungsweg für das Uran Z ist dann zweckmässig, wenn es sich um die quantitative Bestimmung des Uran Z im Uran X handelt. Durch das als Indikatorsubstanz zugegebene Protaktinium lässt sich die Ausbeute an tatsächlich gewonnenem Uran Z bestimmen und die Zuverlässigkeit der Methode dürfte wohl nicht ernstlich in Frage stehen. Der Weg ist aber ziemlich mühsam, dauert lange und um das mit dem Protaktinium künstlich infizierte Uran X wieder für eine quantitative Bestimmung vorzubereiten, ist eine langwierige Reinigung des Uran X erforderlich.

Im folgenden soll nun eine sehr viel schnellere Methode zur Abscheidung des Uran Z kurz besprochen werden, die den Vorzug sehr grosser Einfachheit hat, die aber nicht so genau ausgearbeitet wurde, dass sie immer von vornherein ein günstiges Resultat verbürgt. Auch die neue Methode ist eine Indikatormethode, aber an Stelle des langlebigen α-strahlenden Protaktiniums dient das sehr kurzlebige β-strahlende Uran X_2. Dieses von Fajans und Göhring entdeckte Protaktiniumisotop hat eine Halbwertszeit von 1·15 Minuten. Kurz nach seiner Auffindung haben es Lise Meitner und ich auf eine sehr bequeme Methode dadurch nachgewiesen, dass wir eine saure Uran X-

Lösung, also Uran $X_1 + X_2$, einfach durch ein mit Tantalsäure beschicktes Filter gossen. Die Tantalsäure adsorbiert das UX_2 stärker als das UX_1; die Aktivität des Tantalfilters nimmt daher anfangs sehr schnell ab, und zwar so lange, bis der Überschuss des UX_2 gegenüber dem ebenfalls anwesenden UX zerfallen ist. Die Ausbeuten an UX_2 werden besser, wenn man das $UX_1 + UX_2$ mit der feinverteilten Tantalsäure einige Minuten lang schüttelt und dann schnell abfiltriert. Auf diese Weise haben Lise Meitner und ich vor einiger Zeit aus einem Teil des aus dem 100 kg Urannitrat gewonnenen Uran X-Präparats sehr starke UX_2-Tantalfilter gewonnen, deren γ-Aktivität mit der γ-Aktivität des $UX_1 + UX_2$ verglichen wurde. Die Versuche sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Durch geeignete Wahl der Säurekonzentration gelingt es, das Uran X_2 bis zu 99% radioaktiv rein zu erhalten. Ist ausserdem auch die absolute Ausbeute an Uran X_2 nicht zu klein, so sieht man leicht ein, dass sich auf diese Weise auch das mit dem UX_2 isotope Uran Z nachweisen lassen muss. Ist dagegen der Uran X_1-Gehalt in der geschüttelten Tantalsäure erheblich mehr als 1% gegenüber dem UX_2, dann ist eine genaue Bestimmung der geringen UZ-Mengen nicht mehr möglich.

Die Versuche haben nun gezeigt, dass man auf diese sehr einfache Weise in der Tat das Uran Z deutlich nachweisbar ausschütteln kann. Um das Uran X beim Schütteln mit der Tantalsäure möglichst vollständig in Lösung zu halten, versetzt man die Uran X-Lösung mit einer geringen Menge eines Thorsalzes, etwa 1—2 mg. Dieses verhindert als Isotop des UX_1 dessen Adsorption an das Tantal genau so, wie durch die Zugabe von etwas Thorium zu einer Uransalzlösung die Adsorption des UX_1 an Kohle, mit der die Uranlösung geschüttelt wird, verhindert wird[1]). Das Verfahren, wie es schon von L. Meitner und dem Verf. angewandt wurde, war etwa folgendes: Geschüttelt wird in mässig saurer Lösung bei etwas erhöhter Temperatur, im allgemeinen 3 Minuten lang; die Menge der Flüssigkeit war etwa 20 ccm, die Menge der zum Schütteln verwendeten Tantalsäure 25 mg. Die mit der Tantalsäure geschüttelte Uran X-Lösung wird unter gelindem Saugen durch ein flaches Filterchen abgenutscht. Das Durchlaufen der Flüssigkeit dauert 10—15 Sekunden; die Mitte dieser Zeit wird mit der Sekundenuhr abgestoppt und als Nullzeit verwendet. Das

[1]) A. Ritzel, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 725 (1909); Freundlich u. Kaempfer, Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 684 (1915).

Filter wird schnell mit verdünnter HCl, dann Wasser ausgewaschen und danach auf eine vorher erhitzte Platte gebracht, wo es schnell trocknet. Nach dem Abkühlen gelangt es sofort zur Messung. Die Zeitdauer zwischen Beginn der Filtration und Beginn der Messung kann auf weniger als 2 Minuten herabgedrückt werden. Enthält die geschüttelte Tantalsäure nur sehr wenig Uran X_1, ist die Abtrennung also gut gelungen, dann kann man alle drei Atomarten, das UX_1, X_2 und Z in ihrer relativen Ionisation aus dem Verlauf der einen Messungsreihe bestimmen. Die ersten Messungen ergeben

$$UX_2 + UZ + UX,$$

die Messungen nach 15 Minuten $UZ + UX$; die Messungen nach 3 Tagen schliesslich nur noch das UX. Da die Halbwertszeiten dieser drei Substanzen bekannt sind, da ausserdem die Zeit der Abtrennungsfiltration bestimmt ist, so lässt sich also durch Extrapolation der Nullwert für die 3 Atomarten angeben.

In der folgenden Tabelle ist das Resultat eines derartigen Schüttelversuches zahlenmässig wiedergegeben. Und zwar wurden mit einem und demselben Präparat die Messungen schnell hintereinander im α-Elektroskop und im β-Elektroskop durchgeführt, das abwechselnd mit 0·02 mm und 0·07 mm Aluminium abgeschlossen war.

Uran X-Lösung 3 Minuten mit 25 mg Tantalsäure geschüttelt.
Nullzeit 9. 2. 10·2 Uhr Vorm.

α-Elektroskop		β-Elektroskop 0·02 mm Al		β-Elektroskop 0·07 mm Al	
Zeitpunkt der Messung	Aktivität	Zeitpunkt der Messung	Aktivität	Zeitpunkt der Messung	Aktivität
2·6 Min.	713·0	5·25 Min.	555	7·5 Min.	175·4
3·2 „	508·8	6·25 „	373	9·25 „	113
3·9 „	364·0	30·0 „	128·6	0·4 Std.	75·3
12·0 „	57·0	2·5 Std.	117·3	2·6 „	70·9
17·0 „	55·0	7 „	101·4	7·15 „	64·4
35·0 „	54·5	23 „	77·9	23·0 „	55·9
2·4 Std.	49·9	47 „	70·6	47·0 „	52·1
6·7 „	42·2	95 „	65·3		
23·2 „	31·0				
47·2 „	28·2				
95·0 „	26·0				

Man sieht bei den drei Aktivitätszahlenreihen deutlich den anfänglichen sehr schnellen Abfall des Uran X_2, der sich auch in dem mit 0·07 mm abgedeckten Elektroskop, in dem die erste Messung erst

7·5 Min. nach der Filtration vorgenommen werden konnte, noch sicher zu erkennen gibt. Zu dieser Zeit ist das UX_2 schon auf etwa 1% seiner Anfangsaktivität herabgesunken. Wäre nun kein Uran Z vorhanden, sondern nur noch $U(X_1 + X_2)$, so würde die Aktivität nach der ersten Viertelstunde bis zum folgenden Tage nur noch um knapp 3% abnehmen. Die Abnahme ist in allen drei Elektroskopen aber sehr viel stärker und beweist die Anwesenheit von Uran Z.

Auf dem schon oben angegebenen Wege lassen sich aus den Zahlen die Aktivitätsverhältnisse der drei Atomarten $UX_2 : UZ : UX$ zur Zeit Null leicht ausrechnen. Führt man die Extrapolation aus, so erhält man folgende Zahlen:

α-Elektroskop.

Aktivität zur Zeit Null in willkürlichen Einheiten:

UX_2	$= 3120$	oder	UX_2	$= 100$
UZ	$= 26·4$	„	UZ	$= 0·84$
$UX(X_1 + X_2)$	$= 31·2$	„	$UX(X_1 + X_2)$	$= 1·0$

β-Elektroskop 0·02 mm Al

UX_2	$= 10080$	oder	100
UZ	$= 56·6$	„	0·56
$UX(X_1 + X_2)$	$= 75·0$	„	0·74

β-Elektroskop 0·07 mm Al

UX_2	$= 9190$	oder	100
UZ	$= 20·87$	„	0·227
$UX(X_1 + X_2)$	$= 55·3$	„	0·61

Diese Zahlen sind, da sie an ein und demselben Präparat durchgeführt sind, in mancherlei Beziehung instruktiv. Bei den sehr durchdringenden β-Strahlen des UX_2 sieht man, wie viel schlechter sie im α-Elektroskop ausgenutzt werden als in den β-Elektroskopen

(3120 : 10080 : 9190).

Das Uran Z wird im dünn verschlossenen Elektroskop am besten gemessen, und ist wegen seiner absorbierbaren Strahlen in dicker verschlossenen viel schwächer (56·6 : 20·87). Für das Gemisch

$$UX(X_1 + X_2)$$

liegen die Verhältnisse in derselben Richtung, aber lange nicht so ausgeprägt.

Dementsprechend ist die Beteiligung der Aktivitäten der verschiedenen Substanzen in den verschiedenen Elektroskopen auch recht verschieden.

Im α-Elektroskop ergibt sich der Gehalt des UX_2 an $U(X_1 + X_2)$ zu 1 %, im dick verschlossenen β-Elektroskop zu nur 0·61 %. Ähnlich liegen die Verhältnisse für das Uran Z. Es beteiligt sich ein α-Elektroskop zu 0·84 % gegenüber nur 0·227 % im dick verschlossenen β-Elektroskop.

Es liegt nahe, anzunehmen, dass man auf diesem Wege auch zu einer Bestimmung des Abzweigungsverhältnisses der beiden Isotopen $UZ : UX_2$ gelangen könnte. Aber die Schüttelversuche geben für dieses Verhältnis einen zu hohen Wert. Der Grund dafür liegt augenscheinlich in der sehr kurzen Halbwertszeit des UX_2 gegenüber dem UZ und der dadurch notwendigen sehr ungenauen Bestimmung des Nullpunktes ihrer Abtrennung vom Uran X_1. Dieser Nullpunkt ist aber nicht leicht festzustellen, auch dann nicht, wenn das eigentliche Filtrieren nur 10—15 Sekunden dauert.

Wählt man nämlich als Nullpunkt die mittlere Zeit des Filtrierens, wie dies in dem angegebenen Beispiel getan wurde, so wird zu dieser Zeit das UX_2 sicher schon zu einem gewissen Teile zerfallen sein, weil durch die dem Filtrieren vorausgehenden Operationen, wie Unterbrechung des Schüttelns, Öffnen des Gefässes usw. mehr UX_2 in der Tantalsäure zerfällt, als neues aus der Lösung darauf abgeschieden wird. Das Resultat ist ein zu hoher Prozentsatz des UZ im Vergleich zum UX_2, wie dies ja auch gefunden wurde. Es würde weiterer Versuchsreihen bedürfen, um diese Frage aufzuklären; dann dürfte allerdings wohl auch diese einfache Schüttelmethode einen Weg zur quantitativen Bestimmung des genauen Verhältnisses $UZ : UX$ ergeben.

Vorerst ist der weiter oben angegebene Weg der chemischen Uran Z-Bestimmung wohl das einwandfreieste. Das zu 2·7 Promille gefundene Verhältnis der Strahlung des $UZ : U(X_1 + X_2)$ hat sich, wie oben beschrieben, beim Messen durch 0·03 mm Al ergeben. Das sehr weiche Uran X_1 wird durch diese Schichtdicke nur noch zu etwa 20 % mitgemessen, das Uran Z geht zu einem grösseren Prozentsatz hindurch. Berücksichtigt man dies, so kommt man aus dem gefundenen Strahlungsverhältnis zu einem etwas höheren Abzweigungsverhältnis. Der Wert 0·35 % für dieses Abzweigungsverhältnis dürfte der Wahrheit wohl ziemlich nahe kommen. Auf ungefähr den gleichen Wert kommt man, wenn man das Aktivitätsverhältnis $UZ : U(X_1 + X_2)$ in dem mit 0·07 mm Al abgeschlossenen Elektroskop zugrunde legt.

Auch bei dieser Untersuchung hat mich Herr stud. chem. O. Peters bei der Herstellung und Messung der zahlreichen, oft recht schwachen Präparate in verständnisvoller und hingebender Weise unterstützt.

Zusammenfassung.

1. Es wurde eine Methode zur quantitativen Bestimmung des Aktivitätsverhältnisses Uran Z : Uran X ausgearbeitet.

2. Die Messungen ergaben für eine ganze Anzahl von Uran X-Präparaten sehr verschiedenen Alters mit befriedigender Übereinstimmung einen konstanten Wert für dies Verhältnis.

3. Es wird hieraus der Schluss gezogen, dass das UX_1 die Muttersubstanz des Uran Z ist. Das Uran X_1 erleidet demnach einen dualen β-Strahlenzerfall, wie er bisher bei Radioelementen nicht bekannt war.

4. Es wird eine neue, sehr einfache Schüttelmethode zum Nachweis des Uran Z beschrieben.

5. Aus dem gefundenen Aktivitätsverhältnis $UZ : UX$ ergibt sich unter Berücksichtigung der Absorption der β-Strahlung des UZ gegenüber der des $U(X_1 + X_2)$ ein Abzweigungsverhältnis von rund 0·35%.

Das Zerfallsschema des Anfangs der Uranreihe ist danach höchstwahrscheinlich das folgende:

U I
|
UX_1
99·65% (β) → UX_2 ; 0·35% (β) → UZ
UX_2 (β) → U II ; UZ (β) → U II
U II
|

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie.

Über die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten.

Von

A. L. Th. Moesveld.

(Eingegangen am 24. 10. 22.)

Im Zusammenhang mit den in nachstehender Abhandlung beschriebenen Versuchen über den Einfluss des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit in homogen flüssigen Systemen stellte sich das Bedürfnis nach einem Rechnungsverfahren für Geschwindigkeitskonstanten heraus, das weniger willkürlich ist als die bisher benutzten Methoden. Gewöhnlich verfährt man folgenderweise: Experimentell bestimmt man zu einer grösseren Anzahl von Zeitpunkten Konzentrationen bzw. Grössen, aus denen sich die zu jenen Zeiten gehörigen Konzentrationen berechnen lassen. Ein vorläufig beliebiger Zeitpunkt wird als Anfang ($t = 0$) gewählt; die hierzugehörige, experimentell gefundene Konzentration $c = c_0$. Zwischen den folgenden Zeitpunkten (und Konzentrationen) und den Werten t_0 (bzw. c_0) bestimmt man die Differenzen und substituiert diese Werte in die integrierte Reaktionsgleichung.

Aus den in dieser Weise ermittelten Werten der Konstante wird dann, falls ein „Gang“ in denselben nicht vorliegt, das Mittel genommen. In erster Linie hat dieses Verfahren den Nachteil, dass den Konstanten ein grösseres Gewicht beigelegt wird, je nachdem die der Berechnung zugrunde gelegte Zeit weiter von dem als Anfang gewählten Zeitpunkt entfernt liegt; es üben ja gleichgrosse Beobachtungsfehler in Zeit (und Konzentration) einen geringeren Einfluss aus, je nachdem das betreffende Intervall grösser ist. Die Bestimmung des Mittels in der beschriebenen Art und Weise ist somit ohne weiteres nicht richtig.

Zweitens ergibt sich öfters, dass die erste(n) abgeleitete(n) Konstante(n) stärker abweicht (abweichen) als die übrigen; lässt man diese Werte unbeachtet und wählt eine folgende Beobachtung als Ausgangspunkt für die Zeitzählung, so sind die so abgeleiteten Konstanten häufig sehr verschieden von den früher ermittelten Werten.

Ausserdem aber tritt dann leicht der Fall ein, dass auch dann die ersten Werte der Reihe von Konstanten mehr abweichen, weil dieselben aus den kleinsten Zeit- bzw. Konzentrationsintervallen abgeleitet wurden.

Ein anderes, ebenfalls häufig benutztes Verfahren besteht darin, dass man die Konstanten berechnet, welche für t_1 bis t_2, t_2 bis t_3 usw. gültig sind. In diesem Falle haben sämtliche Resultate gleiches Gewicht; die Schwankungen sind indes viel grösser, weil man alle Zeit- und Konzentrationsintervalle möglichst klein gewählt hat. Speziell gegen das Ende der Reaktion übt in diesem Falle der Analysenfehler in der Konzentrationsbestimmung in bezug auf die Konzentrationsdifferenz $(c_n - c_{n-1})$ einen bedeutenden Einfluss. Die grösseren Schwankungen erschweren auch die Feststellung eines eventuell vorhandenen „Ganges“ der Konstante.

Es ist nun aber möglich ein Berechnungsverfahren anzugeben, das diese Nachteile nicht besitzt und das nicht viel mehr Zeit in Anspruch nimmt, falls einigen Bedingungen Genüge geleistet wird, die sich beziehen auf die Zahl der Beobachtungen und den dazwischen liegenden Zeiten.

Setzt man die Konzentration zur Zeit t gleich x, bei $t = 0$ gleich A, und stellt die Reaktionskonstante durch k dar, so gilt bekanntlich für bi-, tri-, bzw. quadrimolekulare Reaktionen:

$$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{A-x} - \frac{1}{A}\right);$$

$$k = \frac{1}{2t}\left\{\frac{1}{(A-x)^2} - \frac{1}{A^2}\right\};$$

$$k = \frac{1}{3t}\left\{\frac{1}{(A-x)^3} - \frac{1}{A^3}\right\};$$

oder allgemein:

$$k' = \frac{1}{t}\left\{\frac{1}{(A-x)^n} - \frac{1}{A^n}\right\}.$$

Hierin ist der Koeffizient von t in die Konstante aufgenommen worden.

Schreiben wir diese Gleichung in der Form:

$$\frac{1}{(A-x)^n} = k't + \frac{1}{A^n},$$

so ergibt sich, dass die Beziehung zwischen der Zeit und der Konzentration zur n-ten Potenz eine lineare ist. Die gesuchte Reaktionskonstante ist der Richtungskoeffizient dieser Kurve.

Schreiben wir nunmehr eine derartige Gleichung auf für jede Beobachtung, somit jedesmal mit den zugehörigen Werten von t und $(A-x)$, so entstehen in dieser Weise eine Anzahl Gleichungen mit zwei Unbekannten, nämlich k' und $\frac{1}{A^n}$.

Lösen wir nun diese Gleichungen mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate, so ist der in dieser Weise gefundene Wert von k' derjenige, welcher sämtlichen Messungen am genauesten entspricht.

Auch erhält man, so vorgehend, einen Eindruck von dem wahrscheinlichen Fehler dieser Konstante, während aus den Differenzen zwischen den gefundenen und den mittels der Konstante berechneten Werten von

$$\frac{1}{(A-x)^n}$$

auch deutlich zutage tritt, ob die gewählte kinetische Gleichung den Reaktionsverlauf tatsächlich beschreibt.

Handelt es sich nunmehr darum, diese Berechnung in der einfachsten Weise auszuführen, so ist es notwendig, die Zeitintervalle gleich zu wählen (man nehme dieses Intervall gleichfalls als Einheit der Zeit) und eine ungerade Zahl Beobachtungen auszuführen. Man nenne die Zeit der mittleren Beobachtung $t_0 = 0$, die vorangehenden Zeitpunkte, von t_0 an gerechnet, $t_{-1} = -1$; $t_{-2} = -2$ usw., die folgenden $t_1 = 1$; $t_2 = 2$ usw. Dies vereinfacht die Berechnung, sowohl wie die Lösung der Normalgleichungen ganz ungemein. Es soll dies an Hand eines Beispieles näher erörtert werden. Tabelle 1 enthält die Messungen einer von mir untersuchten quadrimolekularen Reaktion, welche in einem homogenen, flüssigen Medium verläuft. Der elektrische Widerstand der Lösung (Kolumne 3) wurde direkt bestimmt; derselbe ist der Konzentration verkehrt proportional. Aus diesen Werten sind (Kolumne 4) die dritten Potenzen dieser Widerstände berechnet worden.

Für jede Messung gilt somit in diesem Falle die Gleichung:

$$W_t^3 = k_1 t + W_0^3.$$

Tabelle 1.

Zeitpunkt	Zeit	W_t	$W_t^3 \cdot 10^{-1}$		Ber.-gef. in ‰	Konstante nach I	Konstante nach II
			Gefunden	Berechnet			
—	9 Uhr 57 Min.	62·99	24992	24960	— 1·3	—	—
—6	10 „ 27 „	67·255	30422	30415	— 0·2	—	—
—5	10 „ 57 „	71·035	35843	35870	+ 0·8	542·1	542·1
—4	11 „ 27 „	74·50	41350	413255	— 0·6	546·4	551·7
—3	11 „ 57 „	77·615	467545	467805	+ 0·6	544·4	540·4
—2	12 „ 27 „	80·50	521675	52236	+ 1·3	543·6	541·3
—1	12 „ 57 „	83·23	57664	57691	+ 0·5	544·8	549·6
0	1 „ 27 „	85·835	632385	63146	— 1·5	546·9	557·5
1	1 „ 57 „	88·23	68685	686015	— 1·2	546·6	544·6
2	2 „ 27 „	90·49	74097	740565	— 0·5	545·9	541·2
3	2 „ 57 „	92·63	79480	79512	+ 0·4	545·1	538·2
4	3 „ 27 „	94·70	84928	84967	+ 0·5	545·1	545·0
5	3 „ 57 „	96·695	904125	90422	+ 0·1	545·4	548·5
6	4 „ 27 „	98·60	95860	958775	+ 0·2	545·3	544·7
—	4 „ 57 „	100·48	101447	101333	— 1·0	—	—
—	8 „ 57[1] „	140·155	275313	275899	+ 2·2	—	—

Die Beobachtungsgleichungen sind also folgende:

$$30422 = k_1 \times -6 + W_0^3,$$
$$35843 = k_1 \times -5 + W_0^3,$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$95860 = k_1 \times +6 + W_0^3.$$

Aus diesen Gleichungen sind k_1 und W_0^3 zu lösen.

Setzen wir den Koeffizienten von k_1 gleich a, denjenigen von W_0^3 gleich b, den bekannten Term gleich p, so sind die Normalgleichungen:

$$[aa]\,k_1 + [ab]\,W_0^3 = [ap],$$
$$[ab]\,k_1 + [bb]\,W_0^3 = [bp].$$

Hierin stellt $[aa]$ die Summe dar der Quadrate des Koeffizienten von k_1, $[ab]$ die Summe der Doppelprodukte der Koeffizienten von k_1 und W_0^3, für jede der Gleichungen festgestellt, usw. In unserem Beispiel von 13 Gleichungen wird somit $[aa] = 182$; $[ab] = 0$ (es ist ja $b = 1$ und es sind gleichviel positive wie negative Werte von a vorhanden).

Ferner ist $[bb] = 13$, während[2] $[ap] = 992842$ und $[bp] = 820900$, so dass die Normalgleichungen folgende sind:

[1]) Am nächsten Morgen.

[2]) $[ap]$ wird erhalten, indem man die Werte W_t^3 bzw. mit -6, -5, ... 5, 6 multipliziert und deren Summe nimmt; $[bp]$ wird erhalten, indem man die Werte von W_t^3 summiert ($b = 1$).

$$182\ k_1 = 992842$$
$$13\ W_0^3 = 820900.$$

Hieraus ergibt sich:

$$k_1 = 5455.2$$
$$W_0^3 = 63146.$$

Mittels dieser Werte sind die von W_t^3 berechnet worden (vgl. Kolumne 5). Die Differenzen zwischen ber. und gef. überschreiten nur selten ein Promille. Vergleicht man hiermit die Schwankungen der in der gebräuchlichen Art und Weise berechneten Reaktionskonstanten, so findet man Abweichungen bis 5 ‰ (I), falls man der Berechnung der Konstanten die Beobachtungen zu den Zeitpunkten — 6 bis — 5, — 6 bis — 4, ... — 6 bis + 6 zugrunde legt. Wählt man dagegen die Konstanten, welche für die Intervalle — 6 bis — 5, — 5 bis — 4, — 4 bis — 3 (II) gelten, so erreichen die Abweichungen den Wert von 25 ‰. Übrigens sind die in I und II gefundenen Mittelwerte in guter Übereinstimmung mit den zuerst berechneten. Ist indes die Konzentrationsbestimmung eine weniger genaue als es hier der Fall ist, so werden diese Mittelwerte weniger sicher und hängen davon ab, ob man die ersten Messungen in Rechnung zieht oder nicht.

Die für monomolekulare Reaktionen gültige Gleichung lässt sich völlig in derselben Art und Weise behandeln. Es handelt sich dann aber nicht um eine gewisse Potenz der Konzentration, sondern um deren Logarithmus. Übrigens bleibt alles das nämliche.

Zusammenfassung.

Es wurde ein Verfahren beschrieben und an Hand eines Beispieles erörtert, das uns instand setzt, die Berechnung von Reaktionskonstanten in schärferer und weniger willkürlicher Weise auszuführen, als bisher üblich war.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.
Mai 1922.

Piezochemische Studien. XVII.

Der Einfluss des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit in homogenen flüssigen Systemen.

Von

A. L. Th. Moesveld.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 24. 10. 22.)

Einleitung.

Der Einfluss des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist bisher nur an wenigen Vorgängen studiert worden. Lassen wir die Messungen mehr qualitativer Art ausser Betracht[1]), so liegen nur genaue Bestimmungen vor über die Inversion des Rohrzuckers[2]) sowie über die Verseifung des Äthylacetats[3]). Ausdehnung des Materials ist erwünscht, falls es sich darum handelt, den Einfluss des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit näher kennen zu lernen.

Es hat ja Druckerhöhung zur Folge, dass mehrere Faktoren, die die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen, sich quantitativ ändern, wie z. B. die innere Reibung des Reaktionsmediums, der Dissoziationsgrad der reagierenden Stoffe, deren Assoziation usw. Bisher war es nicht möglich, den experimentell gefundenen Druckeinfluss für die genannten Effekte zu korrigieren; infolgedessen steht die Frage offen, ob Druck an sich die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst. Dies ist wahrscheinlich der Fall. Zur Beantwortung dieser Frage stehen zwei Wege offen.

---

1) Vgl. Ernst Cohen und J. W. Schut, Piezochemie kondensierter Systeme, S. 395, Leipzig 1919.

2) Ernst Cohen und A. M. Valeton, Zeitschr. f. physik. Chemie **92**, 433 (1918).

3) Ernst Cohen und H. F. G. Kaiser, Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 338 (1915).

Man kann für eine bestimmte Reaktion den Druckeinfluss studieren und sodann versuchen, den Einfluss des Druckes auf die genannten Faktoren für sich zu ermitteln, d. h. also auf den Dissoziationsgrad, die Viskosität des Mediums usw., und denselben in Rechnung zu ziehen. Es muss dann auch bekannt sein, welchen Einfluss eine bestimmte Änderung der Viskosität usw. auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt.

Der zweite Weg ist folgender: Man studiert den Druckeinfluss auf Reaktionen, die einander möglichst ähnlich sind. In diesem Falle werden die eventuell anzubringenden Korrektionen ungefähr gleich sein. Eine vorhandene Differenz in dem Druckeinfluss auf die verschiedenen Reaktionen ist dann auf Rechnung zu setzen derjenigen Umstände, welche für die Reaktionen nicht die nämlichen waren, oder auf die Reaktionen an sich. Man kann z. B. den Einfluss des Druckes auf zwei Ionenreaktionen in verdünnter, wässeriger Lösung untersuchen. In diesem Falle ist bei beiden der Druckeinfluss auf die Viskosität und die Assoziation des Mediums der gleiche; auch die Änderung der Ionenbeweglichkeiten und der Dissoziationsgrade der verwandten Elektrolyte wird in beiden Fällen nahezu die gleiche sein, so dass der Hauptsache nach das Spezifische der Reaktion zurückbleibt. Beeinflusst der Druck somit die betreffende Reaktion als solche nicht (nur sekundär), so muss der Effekt in beiden Fällen nahezu derselbe sein.

Wahl der Reaktion.

1. Unter den bisher studierten Reaktionen eignet sich die von Cohen und Kaiser[1]) untersuchte am besten zum Vergleich mit einer neu zu wählenden. Diese Autoren ermittelten den Einfluss des Druckes auf die Verseifung des Äthylacetats mittels Natron, beide in 0·01 norm. wässeriger Lösung bei 2·4° C. Hiermit wurde nun verglichen der Druckeinfluss auf die Reaktion zwischen Bromsäure und Bromwasserstoff, beide gleichfalls in verdünnter wässeriger Lösung. Wir haben hier in beiden Fällen das nämliche Medium, sowie eine Ionenreaktion, in der nur stark dissoziierte Elektrolyte eine Rolle spielen. Ausser in der Reaktion selbst, liegt nur ein Unterschied vor in der Tatsache, dass in dem von Cohen und Kaiser studierten Fall

$$NaOH + CH_3COOC_2H_5 = CH_3COONa + C_2H_5OH$$

bzw.

$$OH' + CH_3COOC_2H_5 = CH_3COO' + C_2H_5OH$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 338 (1915).

ein Ion verschwindet und ein anderes an seine Stelle tritt, während in dem hier gewählten Fall:

$$5HBr + HBrO_3 = 3Br_2 + 3H_2O$$

ursprünglich 12 Ionen vorhanden sind und schliesslich nur Nichtelektrolyte zurückbleiben. Hiermit hängt auch die Tatsache zusammen, dass die letztgenannte Reaktion, infolge der verschwindenden Elektrostriktion, von einer bedeutenden positiven Volumenänderung begleitet wird. Auch bei der Verseifung ist die Volumenänderung eine positive[1]). Dies hängt damit zusammen, dass das $NaOH$ in stärkerem Masse hydratiert ist als das gebildete CH_3COONa; die Volumenänderung ist aber wahrscheinlich geringer. Sollte somit der Druckeinfluss mit einer bei der Reaktion eintretenden Volumenänderung zusammenhängen, so soll der Effekt nur seiner Grösse, nicht aber dem Zeichen nach, einen Unterschied aufweisen.

2. Die Reaktion zwischen Bromsäure und Bromwasserstoff wurde seinerzeit von Judson und Walker studiert[1]). Sie fanden, dass der Vorgang ein quadrimolekularer ist und sich wahrscheinlich durch folgende Gleichungen darstellen lässt:

$$H^{\cdot} + Br' + H^{\cdot} + BrO_3' = HBrO + HBrO_2 \qquad (1)$$

$$\left.\begin{aligned} HBrO + HBr &= Br_2 + H_2O \\ HBrO_2 + 3HBr &= 2Br_2 + 2H_2O. \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Die Reaktion (1) verläuft langsam, (2) dagegen mit grosser Geschwindigkeit. Es ergab sich eine sehr gute Konstante unter der Annahme, dass die Reaktion quadrimolekular verläuft. Ausserdem stellte sich heraus, dass man dieselbe Konstante findet, falls man die Anfangskonzentration ändert. Hieraus schlossen sie, dass das gebildete Br_2 Einfluss nicht hatte (als Katalysator) auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Dies ist auch in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass sich die Konstante während der Reaktion nicht nennenswert ändert.

Skrabal[2]) dagegen fand, dass ein Zusatz von Bromwasser zum Reaktionsgemisch den Vorgang beeinflusst; während der Reaktion aber findet er gleichfalls eine gute Konstante. In beiden Fällen wurde die Konzentration des gebildeten Broms, und damit der Verlauf der Reaktion, durch Titrieren mittels Thiosulfat verfolgt. Auch in meinen Versuchen stellte sich alsbald heraus, dass sowohl Wasser- wie Bromzusatz die Konstante beeinflusste. So wurde gefunden, dass ein Wasser-

---

[1]) **Benrath**, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 501 (1909).

[2]) Monatsh. f. Chemie **36**, 211 (1915).

usatz, der die Anfangskonzentration auf $^2/_3$ des ursprünglichen Wertes erabsetzte, eine Beschleunigung von etwa 7 $^0/_0$ zur Folge hatte.

Bromzusatz dagegen verlangsamte die Reaktion, so dass es sich ls möglich herausstellte, Bromwasser von solcher Konzentration zuusetzen, dass die Konstante unverändert blieb. Mit anderen Worten, ler Einfluss des Broms kompensierte die infolge der Verdünnung einretende Beschleunigung.

Tatsächlich ist die Reaktion verwickelter, als Judson und Walker angeben; das gebildete Brom reagiert mit noch vorhandenem Br' nach der Gleichung:

$$Br' + Br_2 \rightleftarrows Br'_3.$$

Die für diese Reaktion gültige Gleichgewichtskonstante hat einen so hohen Wert, dass sich bei den verwendeten Konzentrationen eine bedeutende Br'_3-Bildung erwarten lässt. Ein Teil des Br' kann somit nicht als solches mit BrO'_3 reagieren. Das gebildete Br'_3 kann aber selbstverständlich selbst auch mit BrO'_3 und $2H^\cdot$ reagieren unter Bildung von $HBrO$, $HBrO_2$ und Br_2.

Da sich indes herausstellte, dass sich ungeachtet dieser Komplikationen sehr gute und reproduzierbare Konstanten erhalten lassen, wenn man stets dieselbe Anfangskonzentration verwendet, wurde der Vorgang selbst nicht weiter untersucht, sondern studierten wir den Druckeinfluss bei Lösungen, die stets die nämliche Anfangskonzentration hatten.

3. Zur Bestimmung der Konzentration wurde das Leitvermögen der Lösung als Zeitfunktion ermittelt. Dieses Verfahren eignet sich ganz besonders zur Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten unter Druck. Die Lösung bleibt dabei während der Messungen stets unter Druck: man ist nicht genötigt jedesmal dem Reaktionsgefäss eine Probe zu entnehmen, was dazu führen würde, dass jeder Versuch nur eine Konzentrationsbestimmung zulassen würde. Der spezielle Charakter des Vorganges vereinfacht das Ableiten der Konzentration aus dem Werte des Leitvermögens ganz ungemein. Es ist hier nämlich nicht nötig zunächst eine Skala zu fixieren, die den Zusammenhang zwischen Konzentration und Leitvermögen gibt, wie solches der Fall ist, wenn ein bestimmtes Ion durch ein anderes ersetzt wird. Am Ende der Reaktion sind Ionen nicht mehr vorhanden, nur Br_2[1]) und H_2O. Da

---

[1]) Zwar weist eine Lösung von Brom in Wasser, infolge der Hydrolyse des Br_2 zu $HBr + HBrO$, ein deutliches Leitvermögen auf, solange aber die Reaktion nicht stark vorgeschritten ist, bleibt noch soviel HBr vorhanden, dass diese Hydrolyse völlig zurückgedrängt wird.

ausserdem in der verwendeten Verdünnung die beiden Säuren HBr und $HBrO_3$ fast völlig dissoziiert sind, ihre Dissoziation somit gegenseitig nicht merklich zurückdrängen und sich deren Dissoziationsgrad während der Reaktion (während welcher die Konzentration etwa auf $^2/_3$ sinkt) nicht nennenswert ändert, dürfen wir die Annahme machen, dass das Leitvermögen sich linear mit der Konzentration ändert und den Wert Null erreicht bei der Konzentration Null.

4. Speziell dazu angestellte Messungen ergaben, dass auch das vorhandene Br_2, auch im Zusammenhang mit der Bildung von Br'_3-Ion, einen Einfluss auf das Leitvermögen von HBr-Lösungen nicht hat. Dies wurde festgestellt, indem man Lösungen von 0·05 norm. HBr einerseits mit Wasser verdünnte, andererseits mit einem gleichen Volumen Bromwasser von einer bedeutend höheren Konzentration als die, welche bei den Messungen auftreten konnte.

Die benutzten Apparate.

5. Die Leitfähigkeit der Lösungen wurde ermittelt in den von Cohen und Kaiser[1]) beschriebenen Gefässen mit Tauchelektrode. Der verwendete Rheostat (Hartmann und Braun) war kontrolliert worden seitens der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Charlottenburg-Berlin. Der Messdraht, ein Pt-Draht, war 1 m lang und trug an beiden Seiten eine Manganindrahtrolle, deren Widerstand 4·5 mal so gross war als der des Platindrahtes (Widerstand des Platindrahtes 16·29 Ω, der einzelnen Drahtrollen 73·28 Ω). Die Genauigkeit war also auf das zehnfache erhöht. Sämtliche Widerstände waren geeicht; zwischen 450 und 550 waren die Ablesungen auf dem Messdraht richtig. Ein Kondensator, welcher sich sowohl neben das Reaktionsgefäss als neben den Rheostaten schalten liess, ermöglichte die Einstellung des Tonminimums innerhalb 1 mm auf dem Messdraht. Dieser Kondensator bestand aus 2 Systemen von je 10 dünnen Kupferplatten (Oberfläche von jeder Platte 1 qdm), voneinander getrennt durch Scheiben Paraffinpapier. Die Systeme lassen sich gegeneinander verschieben. Als Telephon benutzten wir ein Instrument von Murdock, wie es beim Auffangen drahtloser Signale im Gebrauche ist (Widerstand 3000 Ω). Da es mit beiden Ohren benutzt wird, wirken Geräusche von aussen her weniger störend. Ein kleines Induktorium, von einem Akkumulator betrieben, wurde als Wechselstromquelle benutzt.

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 338 (1915); speziell S. 353.

Darstellung der Lösungen.

6. Die Bromwasserstoffsäure wurde aus 40%igem HBr (pro Analyse) dargestellt, welches zweimal frisch destilliert war aus einem völlig aus Glas zusammengesetzten Apparat. Man bestimmte nunmehr das Leitvermögen in Wasser einer 0·05 norm. Lösung, die durch Wasserzusatz auf das doppelte Volumen gebracht war, ausserdem die Geschwindigkeitskonstante, nachdem die 0·05 norm. Lösung durch Zusatz einer 0·01 norm. $HBrO_3$-Lösung auf das doppelte Volumen gebracht war. Die so gefundenen Werte waren innerhalb der Versuchsfehler dieselben als die, welche in derselben Art und Weise mit HBr nach der vorletzten Destillation erhalten waren.

7. Das zu den Versuchen benutzte Wasser war destilliertes Wasser, welches nochmals durch einen Silberkühler destilliert war; nur die mittlere Fraktion gelangte zur Verwendung.

8. Zur Darstellung der Bromsäure wählte ich $KBrO_3$ pro Analyse (Kahlbaum) als Ausgangsmaterial. Es wurde mit $BaCl_2$ (gleichfalls pro Analyse, Kahlbaum) in Lösung zu $Ba(BrO_3)_2$ umgewandelt. Sodann kristallisierten wir es zweimal in dem speziell dazu dargestellten, destillierten Wasser um, setzten 2 norm. Schwefelsäure zu der warmen (etwa 60°) nahezu gesättigten Lösung des $Ba(BrO_3)_2$, wobei wir Sorge trugen etwa 5% zu wenig an Schwefelsäure zu verwenden. Selbst wenn man die Schwefelsäure tropfenweise aus einer Bürette unter stetem Rühren zusetzt, wird aus der ziemlich konzentrierten Lösung dennoch $Ba(BrO_3)_2$ mitgerissen.

Nachdem sich der Niederschlag zu Boden gesetzt hat, wird wiederum H_2SO_4 zugegeben; man lässt absitzen, dekantiert und wiederholt diese Manipulationen, bis eine Probe der Lösung weder mit H_2SO_4 noch mit $Ba(BrO_3)_2$ nach längerem Stehen (wenigstens während eines Tages) eine Trübung hervorruft. Es hatte sich nämlich bei den Vorversuchen ergeben, dass man verschiedene Werte für die Geschwindigkeit findet bei verschiedenen Präparaten, die nach demselben Verfahren zu verschiedenen Zeiten dargestellt wurden. Bei Fortsetzung der Untersuchung stellte sich heraus, dass Lösungen von Bromsäure, welche völlig klar dekantiert waren, nach wochenlangem Stehen aufs neue bedeutende Mengen $BaSO_4$ abgesetzt hatten. Benutzte man nun eine solche Bromsäure, so fand man die Geschwindigkeitskonstante kleiner. Das $BaSO_4$, an welchem die Bromsäurelösung noch übersättigt war, katalysiert (vermutlich als $Ba^{··}$) die Reaktion mit HBr in hohem Masse. Wie gross der Einfluss dieser Kationenkatalyse ist, ergibt sich aus einer

Geschwindigkeitsmessung, bei welcher den reagierenden Lösungen 1 Milliäquivalent $Ba(BrO_3)_2$ zugesetzt war. Für die nicht verunreinigte Lösung fand man in zwei Versuchen (in beliebigem Masse):

$$k = 190{\cdot}8, \qquad k = 189{\cdot}0,$$

während nach Zusatz von 1 Milliäquivalent $Ba(BrO_3)_2$ gefunden wurde:

$$k = 235{\cdot}6.$$

Diese Zunahme von etwa 25% ist nicht ganz auf Rechnung der Katalyse zu schreiben, da auch die aktive Masse des BrO_3'-Ions zugenommen hat. Dennoch zeigt obiges zur Genüge die bedeutende Rolle, die nicht völlig niedergeschlagenes $BaSO_4$ zu spielen imstande ist. Auf Grund der sehr geringen Löslichkeit des $BaSO_4$ darf man den Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit dieser gelösten Menge $BaSO_4$ (welche sich nicht entfernen lässt) vernachlässigen, da sie innerhalb der Versuchsfehler liegt.

9. Zur Umgehung von Schwierigkeiten infolge Verwendung neu dargestellter Mengen $HBrO_3$, welche möglicherweise für die Reaktionskonstante Werte liefern könnten, die mit bereits erhaltenen nicht vergleichbar wären, haben wir ein für allemal eine grössere Menge $HBrO_3$-Lösung dargestellt, die für die ganze Untersuchung ausreichte. Sowohl von dieser als von der des HBr wurden Standardlösungen hergestellt, welche 0·0500 norm. waren, und zwar durch Titration gegen Standardlösungen von $NaOH$ (kohlendioxydfrei). Sodann wurden die $HBrO_3$-Lösungen mittels geeichter Pipetten und Messkolben auf 0·0102 norm. verdünnt (siehe nächsten Absatz). Die Lösungen wurden in ausgedämpften Jena- und Pyrexkolben von 5 bzw. 6 Liter aufbewahrt.

10. Bei Vorversuchen hatte sich ergeben, dass die Reaktionskonstante einen, wenn auch sehr geringen Gang zeigte und zwar stets in derselben Richtung.

Da nun bei dieser Reaktion tatsächlich nicht die molaren, sondern die Ionenkonzentrationen äquivalent sein sollen, ist diese Abweichung wahrscheinlich der Tatsache zuzuschreiben, dass die Bromsäure eine weniger starke Säure als HBr ist und auch in fünfmal geringerer Konzentration einen geringeren Dissoziationsgrad aufweist als die Bromwasserstoffsäure. Macht man die Lösung des $HBrO_3$ mehr als 2% stärker als der äquivalenten Menge HBr entspricht, so tritt wiederum ein Gang in der Reaktionskonstante ein, jetzt aber in umgekehrter Richtung. Bei einer Konzentration der Lösung der $HBrO_3$ von 0·0102 norm., die somit mit dem gleichen Volumen von 0·05 norm. HBr zu mischen ist, lässt sich von einem Gang nichts mehr beob-

achten: Die Abweichungen sind dann zufällige und sowohl nach ihrem Vorzeichen wie nach ihrem Betrag willkürlich verteilt.

11. Setzt man die Messungen solange fort, bis z. B. mehr als 90% der Ausgangsstoffe sich umgewandelt haben, so würde das oben beschriebene Arbeitsverfahren auf Schwierigkeiten führen, und zwar nicht nur, weil dann die Äquivalenz der reagierenden Stoffe stets mehr gestört werden, sondern auch, weil in dem Falle das Leitvermögen der Lösung nicht mehr ein genaues Mass für die Konzentration abgeben würde und zwar im Zusammenhang mit dem Vorhandensein überschüssiger Bromsäure. In unserem Falle aber fällt während der Reaktion die Konzentration nur auf $^2/_3$ des Wertes, welcher der ersten Messung entspricht, so dass wir hier ohne weiteres von obengenannter Fehlerquelle absehen können.

12. Inzwischen lag noch eine zweite Schwierigkeit vor. Es stellte sich nämlich heraus, dass die Reaktionsgeschwindigkeit eine verschiedene war in den verschiedenen Gefässen, in welchen das Leitvermögen der Lösung gemessen wurde. Auch hier lag eine Störung katalytischer Art vor, da erneuertes Platinieren der Elektroden, auch nach gründlichem Auswaschen, stets eine Zunahme der Konstante um 1—3% herbeiführte. Ja, selbst nach der Bestimmung der Widerstandskapazität mittels 0·01 norm. Chlorkaliumlösung fand man eine Zunahme der Geschwindigkeit in dem betreffenden Gefäss.

Offenbar wird Chlorkalium aus der Eichungsflüssigkeit von dem Platinmohr adsorbiert; das KCl wirkt dann wie das $BaSO_4$ bei den oben beschriebenen Bestimmungen.

13. Zur Umgehung beider Schwierigkeiten wurde von den Elektroden das bereits vorhandene Platinschwarz entfernt. Sodann platinierte man dieselben frisch[1]) während einiger Minuten, spülte durch Aufspritzen eines kräftigen Strahles heissen Wassers, und beliess die Elektroden während einiger Stunden in fortwährend erneuertem, heissem, destilliertem Wasser. Nach diesen Manipulationen gab man eine Lösung von HBr und $HBrO_3$ in das Gefäss und schickte während einiger Minuten einen Wechselstrom durch die Lösung. Wiederholt man dies einige Male mit einer frischen Lösung, so findet man die Geschwindigkeit in nachfolgenden Versuchen stets konstant und für sämtliche Gefässe dieselbe.

Um dies feststellen zu können, ist es nötig, die Verhältnisse zwischen den Widerstandskapazitäten der benutzten Gefässe zu ermitteln.

---

[1]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 9, Leipzig 1898.

Im Zusammenhang mit den Schwierigkeiten, welche man bei Verwendung von *KCl*-Lösungen als Eichflüssigkeit begegnet, verwendete ich *HBr*-Lösungen, da die Kenntnis des absoluten Wertes der Kapazität keinen Wert hatte.

In dieser Weise vorgehend, fanden wir bei Verwendung von fünf verschiedenen Gefässen (*A* bis *E*) für die Geschwindigkeitskonstante, nachdem die in *B* bis *E* gefundenen Werte auf die von *A* reduziert waren, mittels des Verhältnisses der Widerstandskapazitäten (dieses Verhältnis ist selbstverständlich in der dritten Potenz zu nehmen, da die Reaktion quadrimolekular ist):

	A	*B*	*C*	*D*	*E*
20. Dez. 1921 . .	156·4	155·8	154·7	158·3	155·3
22. „ 1921 . .	155·5	154·2	154·2	157·3	154·7
18. Jan. 1922 . .	155·6	155·8	—	158·5	—

Zwecks Ausschaltung der noch vorhandenen Differenzen sind sämtliche Messungen, die bei verschiedenen Temperaturen und Drucken ausgeführt wurden, in dem Gefäss *A* angestellt, und zwar wenigstens zweimal, während zur Kontrolle die Gefässe *B* und *C* verwendet wurden.

Ausführung der Messungen.

a) Bei Atmosphärendruck.

14. Da die Reaktionsflüssigkeit speziell bei 25° und 39° gelöste Luft abgibt, und die Luftblasen sich teilweise an der Tauchelektrode sammeln, was zu einer Widerstandsänderung führt, waren die *HBr*-(0·05 norm.) und $HBrO_3$-Lösungen (0·0102 norm.) zunächst von überschüssiger Luft zu befreien. Zu diesem Zweck füllten wir zwei Kolben aus Jenaglas (300 ccm) bis nahe zu dem Halse mit den beiden Lösungen und erwärmten dieselben auf dem Wasserbade bis etwa 70°, nachdem sie mittels eines Kautschukpfropfens verschlossen waren. Dann und wann wurde der Stopfen einen Augenblick gelüftet. Die in dieser Weise durch Verdampfung verloren gegangene Menge Flüssigkeit ist äusserst gering[1]), während nach dem Abkühlen unter dem Pfropfen ein luftverdünnter Raum zurückblieb, so dass die Lösungen dann nicht

[1]) Auch merkliche Verluste an *HBr* und $HBrO_3$ treten nicht ein, wie sich aus dem Leitvermögen der betreffenden Lösungen ergibt, welches vor bzw. nach dem Erwärmen bestimmt wurde.

imstande sind aufs neue so viel Luft zu lösen, dass sich dieselbe während der Messungen ausscheidet. Sollte nunmehr eine Messung ausgeführt werden, so pipettierte man aus den beiden Kolben 50 ccm in ein Becherglas, rührte das Gemisch um und tauchte das Reaktionsgefäss in die Lösung. Der Raum D füllt sich mit der Flüssigkeit, teilweise auch A. Man nimmt das Gefäss aus der Lösung, verschliesst die untere Öffnung mit dem Finger und füllt von oben her an. Die Tauchelektrode war zuvor mit der Lösung abgespült. Man fettet den Stöpsel B ein und verschliesst das Gefäss. Es wurde dafür gesorgt, dass der Stöpsel stets in dieselbe Lage kam, da die Widerstandskapazität in geringem Masse von derselben abhängig war. Zu diesem Zwecke war sowohl auf dem Stöpsel wie auf dem Hals des Gefässes eine Strichmarke angebracht.

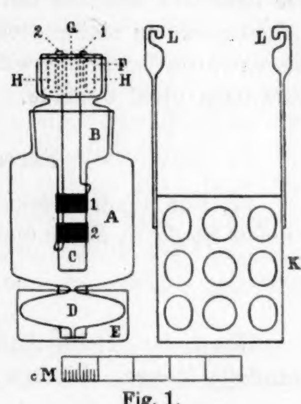


Fig. 1.

Nunmehr wird das Gefäss in das Glasnäpfchen E eingesetzt und ein luftdichter Verschluss von A gegen das Wasser des Thermostaten angebracht. Man erreicht dieses, indem man den oberen Teil von E bis zur Einschnürung zwischen A und D mit „Plastix" (einem nicht klebrigen, nicht erhärtenden Modellierton) ausstopft.

Das Ganze setzt man sodann in das Messingkörbchen K und hängt dies in den Thermostaten, der mit Wasser gefüllt war. Die Temperatur wurde mittels eines grösseren Toluolregulators innerhalb etwa 0.005° C. konstant gehalten.

b) Bei hohem Druck.

15. Das Füllen von A wurde ganz in derselben Art und Weise vorgenommen, wie oben beschrieben. Das Näpfchen E füllte man jetzt auch zum grösseren Teil mit derselben Lösung und gab ein wenig Paraffinöl darauf, nachdem A an Ort und Stelle gebracht war. Das Körbchen K wurde sodann an dem Deckel der Kompressionsbombe aufgehängt[1]).

16. Bei den definitiven Versuchen wurde jede Stunde, im ganzen siebenmal, eine Messung ausgeführt; bei 39° geschah dies, der grösseren Reaktionsgeschwindigkeit wegen, jede halbe Stunde.

[1]) Für die Methodik bei Geschwindigkeitsmessungen unter Druck vgl. Cohen und Kaiser, Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 338 (1915).

Diese Messungen nahmen sehr wenig Zeit in Anspruch; falls nötig, so z. B. vor der ersten Messung, suchte man etwa 5 Minuten vor dem richtigen Zeitpunkt den dann erforderlichen Widerstand auf, so dass die definitive Messung nur einige Sekunden dauerte.

Ausserdem stellte sich heraus, dass die beim Messen entwickelte Stromwärme so gering war, dass dieselbe einen Einfluss auf das Leitvermögen nicht ausübte.

Berechnung der Versuche.

17. Für quadrimolekulare Reaktionen gilt, falls sämtliche reagierenden Stoffe in äquimolekularen Mengen vorhanden sind:

$$\frac{dx}{dt} = k(A - x)^4.$$

Hierin ist A die Anfangskonzentration, x die zur Zeit t umgewandelte Menge. Hieraus ergibt sich:

$$k = \frac{1}{3}\left\{\frac{1}{(A-x)^3} - \frac{1}{A^3}\right\}\frac{1}{t_n - t_0}.$$

Die gemessenen Leitvermögen sind den Konzentrationen proportional; die Widerstände sind denselben somit verkehrt proportional:

$$k' = (W_t^3 - W_0^3)\frac{1}{t_n - t_0}.$$

Für den hier befolgten Weg zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten verweisen wir auf unsere vorangehende Abhandlung.

Versuchsergebnisse.

18. Die Temperatur, bei welcher sämtliche Vorversuche ausgeführt worden waren, ergab sich auf dem Normalthermometer zu 25·04° C. Die definitiven Versuche wurden demnach bei 25·04°, 15·04°, 1·04° und 39·04° C. ausgeführt. Das benutzte Manometer wurde jedesmal nach einigen Messungen aufs neue mit der Druckwage geeicht bei 500, 1000 und 1500 Atm. Die Differenzen zwischen den nominalen und den Sollwerten waren gering und ziemlich konstant. Sie wurden in Rechnung gezogen.

19. Die Geschwindigkeitskonstanten, welche sich direkt aus den Versuchen ableiten lassen, das sind somit die Differenzen zwischen den dritten Potenzen der gemessenen Widerstände (berechnet in der Art und Weise, wie es in unserer vorangehenden Abhandlung beschrieben wurde), müssen nun noch in verschiedener Weise korrigiert

werden, um vergleichbare Werte zu erhalten. Es ist ja das Leitvermögen (der Widerstand) einer Lösung konstanter Konzentration, abhängig von Temperatur und Druck, so dass die bei verschiedenen Temperaturen (Drucken) erhaltenen Konstanten, die in Widerstandswerten ausgedrückt sind, so zu reduzieren sind, dass dieselben in einer bestimmten Konzentrationseinheit ausgedrückt sind. Als Vergleichskonzentration wählten wir die bei 25° C. und 1 Atm. Druck verwendete (0·025 norm. HBr und 0·0051 norm. $HBrO_3$). Eine Konstante, welche bei anderen Temperaturen (Drucken) aus den dann ermittelten Widerständen abgeleitet wurde, ist also zu multiplizieren mit der dritten Potenz des Verhältnisses zwischen dem Widerstande einer bestimmten Lösung bei 25° C. und 1 Atm. Druck und demjenigen derselben Lösung unter den Bedingungen von Temperatur und Druck der betreffenden Geschwindigkeitsmessung.

Da es nun nicht möglich ist, den Widerstand bei verschiedenen Temperaturen und Drucken einer Lösung zu messen, die HBr und $HBrO_3$ gleichzeitig enthält, da die fortschreitende Reaktion das gesuchte Verhältnis fortwährend ändert, haben wir dieses Verhältnis ermittelt für einige HBr-Lösungen verschiedener Konzentration.

Da HBr und $HBrO_3$ beide starke Elektrolyte sind, handelt es sich tatsächlich darum, $HBrO_3$ durch HBr zu ersetzen und ausserdem zu untersuchen, ob eine andere HBr-Konzentration, die dem Reaktionsgemisch entspricht, nachdem die Reaktion einige Zeit im Gang gewesen ist, bei Druckänderung die nämliche Widerstandsänderung erfährt.

Es stellte sich heraus, dass diese Änderungen unabhängig sind von den Konzentrationen innerhalb der Grenzen, die hier eine Rolle spielen, so dass die Annahme zulässig ist, dass dieselben Verhältnisse für die reagierenden Lösungen gelten.

20. Wir haben ausserdem noch eine Korrektion für die Kompressibilität der Lösungen anzubringen, eventuell auch für die Ausdehnung des Reaktionsgemisches, falls es sich um Messungen bei verschiedenen Temperaturen handelt.

Tatsächlich wäre auch noch eine Korrektion anzubringen für die Volumenänderung, welche bei der Reaktion an sich eintritt, und die eine Konzentrationsänderung sämtlicher Komponenten des Reaktionsgemisches zur Folge hat. Bisher ist in der chemischen Kinetik dieser Konzentrationsänderung niemals Rechnung getragen. Wir hoffen, auf diese Frage später näher einzugehen, bemerken inzwischen, dass eine derartige Korrektion in unserem Falle, wo es sich um sehr verdünnte Lösungen handelt, innerhalb der Versuchsfehler liegt.

Da die benutzten Lösungen sehr verdünnt waren, kann deren Kompressibilität gleich der des Wassers gesetzt werden. Bei 1500 Atm. ist das Volumen des Reaktionsgemisches etwa 6 % geringer als bei 1 Atm., die Konzentration ist dann also um 6 % gestiegen.

Die Werte des Volumens von Wasser als Funktion der Temperatur und des Druckes sind den Messungen von Bridgman[1]) entnommen. Das Volumen des Wassers bei 25° und 1 Atm. Druck ist dabei gleich Eins gesetzt worden. In dieser Weise bringt man gleichzeitig die sehr geringe Korrektion für die Ausdehnung an. Selbstverständlich sind auch diese Verhältniszahlen in der dritten Potenz zu nehmen (vgl. Tabelle 1). Tabelle 1 enthält die Werte des Leitvermögens von *HBr*-Lösungen verschiedener Konzentration bei verschiedenen Drucken und 25·04°.

Tabelle 1.

Druck in Atm.	Lösung *HBr* 0·0125 norm.	$\left(\frac{\text{Widerst. 1 Atm.}}{\text{Widerst. } x \text{ Atm.}}\right)^3$	Lösung *HBr* 0·0167 norm.	$\left(\frac{\text{Widerst. 1 Atm.}}{\text{Widerst. } x \text{ Atm.}}\right)^3$	Lösung *HBr* 0·025 norm.	$\left(\frac{\text{Widerst. 1 Atm.}}{\text{Widerst. } x \text{ Atm.}}\right)^3$	Mittleres Verhältnis
1	106·84	—	80·495	—	53·96	—	—
500	101·84	1·155	76·805	1·151	51·37	1·159	1·155
1000	97·93	1·298	73·795	1·298	49·42	1·302	1·299
1500	94·90	1·427	71·455	1·430	47·90	1·430	1·429

Aus der Tabelle 1 ergibt sich, dass das Widerstandsverhältnis innerhalb der Messungsfehler konstant ist.

Für die spezifischen Volumina des Wassers wurde in Rechnung gebracht bei 25° und

1 Atm.	500 Atm.	1000 Atm.	1500 Atm.
1·000	0·9787	0·9607	0·9444.

Die Tabelle 2 enthält die so gefundenen Werte der Reaktionsgeschwindigkeit (Temperatur 25·04°).

21. Zu unserer Tabelle 2 ist folgendes zu bemerken: Die Kolumne 2 enthält die berechneten Werte der Differenzen zwischen den dritten Potenzen der gemessenen Widerstände (vgl. meine vorangehende Abhandlung S. 484). Der z. B. bei 1500 Atm. gefundene Wert 138·3 lässt

[1]) Proc. Amer. Acad. of Arts and Sciences **48**, 310 (1912).

Tabelle 2.

Druck in Atm.	Direkt bestimmte Geschwindigkeitskonstante[1]		Nach Korrektion für das Leitvermögen	Nach Korrektion für die Kompressibilität	Mittel	Einfluss des Druckes in %
	A	B 1 Atm.				
1	195·5	175·7	195·5	195·5	195·0	—
	194·9	175·6	194·9	194·9		
1500	138·3	175·3	197·0	166·8	166·6	14·6
	138·5	175·2	196·4	166·4		
1000	151·5	—	196·9	174·6	174·9	10·3
	152·0	—	197·6	175·2		
500	170·5	175·2	197·6	184·3	184·4	5·4
	170·0	175·4	197·9	184·6		
1	194·5	175·7	194·5	194·5		

sich nicht unmittelbar mit dem bei 1 Atm. Druck ermittelten Wert 195·5 vergleichen, denn eine Lösung derselben Konzentration weist (nach Tabelle 1) bei 1 bzw. 1500 Atm. Widerstände auf, die sich verhalten wie 106·84 : 94·90. Sollen also die Geschwindigkeitskonstanten auf die betreffenden Konzentrationen umgerechnet werden, so ist der bei 1500 Atm. gefundene Wert mit der dritten Potenz des genannten Verhältnisses zu multiplizieren (vgl. letzte Kolumne der Tabelle 1). In dieser Weise ergibt sich die Zahl 197·0 der vierten Kolumne. Ferner ist der Tatsache Rechnung zu tragen, dass das Volumen der Lösung bei 1500 Atm. Druck etwa um 6% geringer ist, als bei 1 Atm. Die Konzentration ist somit 1·06 mal so gross, was zur Folge hat, dass die Geschwindigkeitskonstante $1{\cdot}06^3$ mal zu gross wird. In Tabelle 2, Kolumne 5, ist die betreffende Korrektion angebracht worden.

22. Unsere Tabelle 2 ergibt, dass hier der Einfluss des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei 25° ein geringer ist und negativ. In dem von Cohen und Kaiser studierten Falle (Verseifung des Äthylacetats) wurde bei 500, 1000 bzw. 1500 Atm. ein positiver Effekt gefunden von 11·9, 25·5 und 37·4% (bezogen auf dem bei 1 Atm. geltenden Wert).

Da nun der Druckeinfluss in dem hier untersuchten Falle eine bedeutende Differenz sowohl dem Vorzeichen wie der Grösse nach gegen den Fall der Verseifung aufweist, dürfen wir schliessen, dass

[1]) Nach dem Mischen der Säurelösungen füllte man zwei Widerstandsgefässe mit der Reaktionsflüssigkeit; *B* ausschliesslich zur Kontrolle, so dass damit stets derselbe Wert gefunden werden musste. *B* hing dabei in einem speziellen Thermostaten, der ebenfalls auf 25·04° gehalten wurde.

Druck an sich Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt, abgesehen von Einflüssen sekundärer Art.

23. Es wurde oben (S. 488) darauf hingewiesen, dass die Reaktionskonstante abhängig ist von der Konzentration. Nun beträgt die Konzentrationsänderung infolge der Kompression bei 1500 Atm. Druck nur 6%, so dass diese Abhängigkeit ausser Betracht gelassen werden darf, da einer Verdünnung von 50% nur eine Beschleunigung von etwa 7% entspricht. Möglich bliebe es indes, dass bei anderer Verdünnung ein abweichender Wert des Druckkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit auftritt.

Um dies näher zu untersuchen, wurden Lösungen bei 1 bzw. 1500 Atm. der Messung unterworfen, deren Anfangskonzentration $^2/_3$ der früher benutzten war. (Diese Lösungen waren nicht die, an welchen die definitiven Messungen angestellt wurden.)

Bei einer Lösung, die durch Vermischen gleicher Volumina einer 0·05 norm. HBr- und 0·0102 norm. $HBrO_3$-Lösung dargestellt war, fanden wir:

Bei 1 Atm. und 25·04° 206·5
„ 1500 „ „ 25·04° 175·5.

In beiden Fällen waren sämtliche Korrektionen angebracht worden.

Wird obiger Lösung noch ein gleiches Volumen Wasser zugesetzt, so findet man:

Bei 1 Atm. und 25·04° 192·0
„ 1500 „ „ 25·04° 163·9.

Das Geschwindigkeitsverhältnis ist somit bei 1 Atm. Druck

$$\frac{206{\cdot}5}{192{\cdot}0} = 1{\cdot}075,$$

bei 1500 Atm. Druck

$$\frac{175{\cdot}5}{163{\cdot}9} = 1{\cdot}07,$$

das ist also innerhalb der Versuchsfehler das nämliche.

24. Zur Reduktion der bei anderen Temperaturen ermittelten Geschwindigkeitskonstanten ist es nötig zu wissen, in welcher Weise sich der Widerstand der benutzten Lösungen mit der Temperatur ändert. Die Korrektion wird übrigens in ganz derselben Art und Weise angebracht wie die für die Änderung des Widerstandes durch Druck. Es wurden bei 15·04° Geschwindigkeitsmessungen bei 1, 490, 990 und 1500 Atm. ausgeführt. In den folgenden Tabellen sind im Anschluss daran die spezifischen Volumina des Wassers sowie die Widerstände der Lösungen bei diesen Drucken verzeichnet.

Für das spezifische Volumen des Wassers bei diesen Drucken wurden folgende Werte in Rechnung gezogen:

1 Atm.	490 Atm.	990 Atm.	1500 Atm.
0·9979	0·9793	0·9607	0·9436.

Ferner fanden wir in drei Bestimmungen für den Widerstand einer 0·0167 norm. *HBr*-Lösung bei 25·04° bzw. 15·04°:

Bei 25·04°	80·495	80·57	80·45
„ 15·04°	94·39	94·355	94·235

In Tabelle 3 sind die gefundenen Widerstände von *HBr*-Lösungen verschiedener Konzentration bei 15·04° und den verschiedenen Drucken zusammengestellt.

Tabelle 3.

Druck in Atm.	Lösung *HBr* 0·0167 n.	$\left(\frac{\text{Widerst. 1 Atm.}}{\text{Widerst. } x \text{ Atm.}}\right)^3$	Druck in Atm.	Lösung *HBr* 0·025 n.	$\left(\frac{\text{Widerst. 1 Atm.}}{\text{Widerst. } x \text{ Atm.}}\right)^3$	Mittleres Verhältnis bei 490 u. 990 Atm.
1	94·39	—	1	63·385	—	—
500	88·99	1·193	490	59·82	1·189	1·189
1000	85·04	1·367	990	57·24	1·357	1·360
1500	82·17	1·515	1500	55·21	1·512	1·513

Nach dem Anbringen dieser Korrektionen sind ausserdem die Werte, welche bei 490 und 990 Atm. ermittelt waren, auf die, welche für 500 bzw. 1000 Atm. gelten, reduziert. Tabelle 4 zeigt den Einfluss des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei 15·04°.

Tabelle 4.

Druck in Atm.	Direkt bestimmte Geschwindigkeitskonstante	Nach Korrektion für das Leitvermögen bei verschiedenen Drucken	Nach Korrektion für die Kompressibilität bei verschiedenen Drucken	Nach Korrektion für das Leitvermögen bei verschiedenen Temperaturen und Reduktion auf 500 bzw. 1000 Atm.	Mittel	Einfluss des Druckes in %
1	136·0	136·0	135·2	84·1	83·9	—
	135·5	135·5	134·7	83·8		
1500	90·86	137·6	114·6	71·3	71·3	15·0
	90·94	137·7	114·7	71·3		
990	100·3	136·5	120·0	74·5	74·6	11·1
	100·7	136·9	120·3	74·7		
490	115·9	137·6	128·1	79·2	79·4	5·3
	115·3	137·0	127·6	79·6		
1	135·7	135·7	134·9	83·9		

25. Bei 1·04° und 39·04° haben wir nur bei 1500 Atm. Druck Geschwindigkeitsmessungen angestellt, da der Druckeinfluss ein so geringer ist. Für die spezifischen Volumina des Wassers wurden folgende Werte benutzt:

Bei 1·04° und 1 Atm. Druck 0·9917
„ 1·04° „ 1500 „ „ 0·8271
„ 39·04° „ 1 „ „ 1·004
„ 39·04° „ 1500 „ „ 0·9514.

Tabelle 5 enthält die Werte des Widerstandes einer 0·0167 norm. *HBr*-Lösung als Funktion der Temperatur und des Druckes.

Da sich bei 25° und 15° ergeben hatte, dass die Widerstandsverhältnisse unabhängig von der Konzentration der Lösungen sind, haben wir uns bei der Darstellung der betreffenden Lösungen, auf welche Tabelle 5 sich bezieht, nicht bemüht die Konzentrationen sehr genau gleich zu machen, sondern haben dieselben durch jedesmalige Verdünnung einer *HBr*-Lösung 0·05 norm. mit dem dreifachen Wasservolumen bereitet.

Tabelle 5.

Temperatur in Grad	Druck in Atmosphären	Widerstand der benutzten Lösungen			
1	1	124·89	124·79	125·165	124·965
1	1500	103·92	103·86	104·10	104·00
1	1	125·01	124·79	124·86	—
25	1	80·62	80·40	80·45	—
39	1	67·20	67·17	—	—
39	1500	60·75	60·77	—	—
39	1	67·20	67·17	—	—
25	1	80·33	80·32	—	—

Die Tabelle 6 zeigt den Einfluss des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei 1·04° und 39·04°.

Aus den Tabellen 2, 4 und 6 (vgl. auch Tabelle 7) ersehen wir, dass bei den vier untersuchten Temperaturen zwischen 1° und 39° der Druckeinfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit in unserem Falle zwischen 1 und 1500 Atm. annähernd konstant ist.

Tabelle 7 enthält eine Übersicht über die bei verschiedenen Temperaturen und Drucken gefundenen Geschwindigkeitskonstanten sowie der prozentualen Änderung mit dem Druck bei verschiedenen Temperaturen. Ferner ergibt sich, dass der Temperaturkoeffizient im Intervall 1—39° annähernd konstant ist und zwar 2·33 pro 10°.

Tabelle 6.

Temp. in Grad	Druck in Atm.	Direkt bestimmte Geschwindigkeitskonstante	Nach Korrektion für das Leitvermögen bei verschiedenen Drucken	Nach Korrektion für Kompressibilität und Ausdehnung	Nach Korrektion für Leitvermögen bei verschiedenen Temperaturen	Mittel	Einfluss des Druckes in %
1	1	96·58	96·58	95·78	25·64	25·60	—
	1	96·33	96·33	95·53	25·57		
	1500	55·68	96·66	79·95	21·40		
	1500	55·00	95·48	78·97	21·14	21·26	16·9
	1500	55·26	95·93	79·34	21·24		
39	1	367·9	367·9	372·8	637·1		
	1	364·8	364·8	369·6	631·6	634·6	—
	1	366·8	366·8	371·7	635·2		
	1500	268·6	363·1	312·6	534·2		
	1500	269·0	363·7	313·1	535·1	535·8	15·6
	1500	270·6	365·8	314·9	538·1		

Tabelle 7.

Temperatur in Grad	Druck in Atmosphären	Reaktionsgeschwindigkeit	Einfluss des Druckes in % des Wertes bei 1 Atm.
1	1	25·60	—
1	1500	21·26	16·9
15	1	83·9	—
15	500	79·4	5·3
15	1000	74·6	11·1
15	1500	71·3	15·0
25	1	195·0	—
25	500	184·4	5·4
25	1000	174·9	10·3
25	1500	166·6	14·6
39	1	634·6	—
39	1500	538·8	15·6

In einer späteren Abhandlung hoffen wir auf diese Ergebnisse zurückzukommen im Zusammenhang mit den Betrachtungen von Perrin u. a. über die Reaktionsgeschwindigkeit und Strahlung.

Zusammenfassung.

Es wurde der Druckkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit für die Reaktion

$$5\,HBr + HBrO_3 = 3\,Br_2 + 2\,H_2O$$

zwischen 1° und 39° bestimmt; derselbe ist in diesem Temperaturintervall unabhängig von der Temperatur. Die Reaktionsgeschwindig-

keit bei 1500 Atm. Druck ist im Mittel um 15·4% geringer als die bei 1 Atm.

Im Gegensatz zu dem Druckeinfluss auf die Geschwindigkeit der Verseifung, welche unter annähernd gleichen Verhältnissen verläuft, was Medium und Ionenkonzentrationen betrifft, ist im obigen Falle der Einfluss des Druckes negativ und ein viel geringerer. Es ist hieraus zu schliessen, dass Druck einen spezifischen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt und dieselbe nicht nur sekundär ändert, durch Änderung der äusseren Bedingungen, unter denen die Reaktion vor sich geht.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium.
Mai 1922.

Bücherschau.

Grundzüge der angewandten Elektrochemie von Dr. Georg Grube. Band I. Elektrochemie der Lösungen. XII + 268 Seiten. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1922.

Von Haber erschien 1898 ein „Grundriss der Technischen Elektrochemie auf theoretischer Grundlage". Das Buch war sehr schnell vergriffen — auch ziemlich bald veraltet — und seitdem klaffte hier in unserem Schrifttum eine Lücke: es fehlte ein Werk, das an Darstellung und Umfang geeignet gewesen wäre, dem Studenten neben der Vorlesung oder auch zu eigener Weiterbildung empfohlen zu werden. Grubes Buch ist ganz zweifellos geeignet, die Lücke zu füllen. Der vorliegende erste Band bringt, dem Titel gemäss, die Elektrochemie der Lösungen, ganz bevorzugt natürlich der wässerigen Lösungen, dem zweiten ist die der Schmelzflüsse und der Gase, sowie der elektrische Ofen vorbehalten. Die Darstellung setzt den Inhalt der Vorlesungen über Experimentalphysik, bis zu einem gewissen Grade auch der über physikalische Chemie voraus, bringt eine knappe Übersicht über die wissenschaftlichen Grundlagen der Elektrochemie — Faradaysches Gesetz, Elektrizitätstransport in Lösungen, elektromotorische Kräfte — um dann ausführlicher eine Schilderung der galvanischen Elemente und Sammler und der verschiedenen elektrolytischen Prozesse zu bringen, überall auf solche Dinge sich beschränkend, die technisch oder für den Laboratoriumsgebrauch wichtig sind, oder, wie die Brennstoffelemente, es zu werden Aussicht haben.

Die getroffene Auswahl ist ausgezeichnet und die Art der Beschreibung ist's nicht minder; man bemerkt überall den Kenner des Gebietes und den erfahrenen Lehrer, daneben aber auch den gewissenhaften und sorgfältigen Schriftsteller — z. B. in der Art, wie das Problem der Leitfähigkeit in der klassischen Form dargestellt und dabei mit knappen und doch völlig prägnanten Worten die neueren Auffassungen von Milner und Gosh geschildert werden, oder in den vortrefflichen Figuren, unter denen man mit Vergnügen etliche Ladenhüter vermisst, die in den verschiedenen „Elektrochemien" sich immer wieder finden, obschon jeder Kenner weiss, dass die durch sie dargestellten Apparate niemals in einer Fabrik gearbeitet haben, oder endlich in dem vorzüglichen Register, dass am Schluss des Werkes auf eine Fülle von Originalarbeiten und Patenten verweist.

Die Ausstattung des Buches ist leider insofern etwas zeitgemäss, als das Papier recht mässig glatt und sehr dick ist — nur der Bogen, der auf einer ganzen Seite vier gute Bilder vom Edison-Akkumulator trägt, ist auf dünnem glatten Papier gedruckt. — Immerhin, auch so ist der Druck klar und die Zeichnungen gut lesbar, und „Ewigkeitswerte" brauchen ja unsere doch bald veraltenden Lehrbücher nicht darzustellen.

Kurz das Werk ist vortrefflich und wenn, wie zu hoffen, auch der zweite Band bald erscheint, so wird der Lehrer der Elektrochemie endlich wieder in der Lage sein, seinen Schülern ein gutes Buch von angemessenem Umfang zu empfehlen. *Bodenstein.*

Flüssige Kristalle und ihr scheinbares Leben. Forschungsergebnisse, dargestellt in einem Kinofilm von O. Lehmann. Leopold Voss, Leipzig 1921.

Um die Eigenschaften der flüssigen Kristalle auch denen sichtbar vorzuführen, deren ihre nicht immer leichte mikroskopische Beobachtung zu schwierig oder zu umständlich ist, hat der Verf. einen Film hergestellt, der von der Universumfilm-A. G., Kulturabteilung, Berlin W. 9, Köthenerstrasse 43 leihweise bezogen werden kann, und das vorliegende Büchlein gibt auf 72 mit zahlreichen vorzüglichen Abbildungen durchsetzten Seiten einen Überblick über den Gegenstand. Natürlich bringt dieser nichts Neues, er ist sogar im wesentlichen ein Abdruck einer in der Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie 1920 erschienenen Abhandlung, aber der kleine Band ist trotzdem eine willkommene Bereicherung unseres Schrifttums, ist er doch nahezu der Schwanengesang des inzwischen verstorbenen Verf., dessen ungeheuer reiche Beobachtungen und dessen viel angefeindete Anschauungen über sein Hauptarbeitsgebiet er uns noch einmal in geordnetem Zusammenhange vorführt. *Bodenstein.*

Das Weltgebäude im Lichte der neueren Forschung von Dr. W. Nernst. Springer, Berlin 1921.

Das Büchlein enthält die Wiedergabe eines Vortrags, den der Verf. im Rahmen populärer von der preussischen Akademie der Wissenschaften veranstalteter Vorträge gehalten hat, und dazu eine kurze Einleitung und einige Ergänzungen, die sich mehr an den Fachmann wenden. Der Grundgedanke ist dieser: Die Folgerungen des zweiten Wärmesatzes in ihrer Anwendung auf das Weltall führen zu dem höchst unbefriedigenden Schluss, dass die Welt dem „Wärmetode" zusteuert. Die in den radioaktiven Stoffen schlummernden ungeheueren Energiemengen können diesen Vorgang wohl verzögern, aber nicht aufheben. Dagegen erscheint es möglich, dass die Nullpunktsenergie des Lichtäthers zur Rückbildung grosser, also stark radioaktiver Atome führt und dadurch zu einem stationären Zustande des Weltsystems, bei dem der Abbau der Materie — und die Zerstreuung der Energie — kompensiert wird durch gelegentliches Eintreten der entgegengesetzten Vorgänge.

Wie dieser kühne Gedanke durchgeführt wird, mag der Leser in dem Schriftchen selbst sehen, und er wird, selbst wenn er manchen Annahmen nicht zustimmt, Freude und Anregung davon haben. *Bodenstein.*

Röntgenographische Feinbaustudien von Friedrich Rinne. 38. Band der Abhandlungen der mathematisch-physischen Klasse der sächsischen Akademie der Wissenschaften, Nr. III. Teubner, Leipzig 1921.

Der 117 Seiten umfassende Band enthält die Berichte über eine Reihe von Originalarbeiten aus dem mineralogischen Institut der Universität Leipzig. Charlotte Berndt berichtet über die Raumgruppe des Olivins, Max Mechling über die Kristallstruktur des Kobaltglanzes, Hermann Espig über Röntgenographische Untersuchungen am Karborund, Charlotte Kuleszewski über die Kristallstruktur des Turmalins. Die Arbeiten sind unter Leitung von F. Rinne und E. Schiebold ausgeführt worden — zur Charakterisierung ihres Inhalts möge die obige Aufzählung der Titel genügen.

Bodenstein.

Das feinbauliche Wesen der Materie nach dem Vorbilde der Kristalle von Dr. Friedrich Rinne. Zweite und dritte Auflage. Gebr. Bornträger, Berlin 1922.

In einem Bändchen von 168 Seiten, das mit einigen ganzseitigen Bildern der Erforscher der Kristallstruktur, mit einer ebensolchen Wiedergabe einer Zeichnung Dürers und mit sehr zahlreichen Textbildern geschmückt ist, gibt der Verf. zunächst einen Überblick über die Geschichte unserer Kenntnisse vom Kristallbau von Huygens bis zu den Forschern der Röntgenstrahlmethoden, und dann eine äusserst anschauliche und klare, im guten Sinne populäre Darstellung dessen, was uns bis heute die Arbeiten dieser Forscher beschert haben. Das Ganze ist durchsetzt durch gelegentliche Hinweise und Ausblicke auf Beziehungen, welche von der Kristallographie zur Physik und Chemie hinüberleiten, und in diesem Zusammenhang werden auch die Fragen der Atomstruktur und die Anordnung der Elemente kurz erörtert. So ist das Ganze eine schöne Schilderung des feinbaulichen Wesens der Kristalle, und wir dürfen dem Verf., der ja selbst auf dem Gebiet Erhebliches geleistet hat, dankbar dafür sein, dass er durch diese allgemein verständliche Darstellung die Kenntnis des so überaus reizvollen Gebietes weiten Kreisen vermittelt. *Bodenstein.*

Kapillarchemie. Eine Darstellung der Chemie der Kolloide und verwandter Gebiete von H. Freundlich. 1181 Seiten mit 157 Figuren im Text und auf Tafeln und 192 Tabellen im Text. Zweite völlig umgearbeitete Auflage. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Leipzig 1922.

Seit dem Erscheinen der ersten Auflage dieses Buches sind 13 Jahre verflossen. Das würde für jedes Gebiet der Naturwissenschaften einen langen Zeitraum bedeuten, aber für die innere und äussere Entwicklung der Kolloidchemie sind gerade diese Jahre von solcher Bedeutung, dass man sich heute kaum mehr in die Einstellung versetzen kann, die gegenüber diesem Gebiet zur Zeit des Erscheinens der ersten Auflage herrschte. Damals konnte der Versuch, eine ausführliche zusammenfassende Darstellung der Kolloidchemie zu geben, bei dem Einen oder Anderen Zweifel erregen, ob die Zeit dafür schon gekommen, bzw. die Notwendigkeit für die Abtrennung dieses Gebietes von der selbst noch jugendlichen physikalischen Chemie gegeben sei. Heute begegnet die Gründung einer kolloidchemischen Gesellschaft allgemeiner Zustimmung, und ihre erste Tagung gibt Zeugnis von der Mannigfaltigkeit ihrer Probleme und Methoden.

Sah sich so der Verf. bei der Bearbeitung der neuen Auflage einer schwierigen Aufgabe gegenübergestellt, bot ihm diese Sachlage auch einen gewissen Vorteil: Wer, wie es hier der Fall war, ohne Anlehnung an ältere Vorbilder zum ersten Mal ein Gebiet gestaltet hat, ist in hohem Grade der Gefahr ausgesetzt, von der glücklich gewonnenen Form nicht mehr loszukommen. In dem vorliegenden Falle nun hat die absolut und relativ lange Zeit, die seit dem Erscheinen der ersten Auflage vergangen ist, es dem Verf. zweifellos erleichtert, von seiner ersten Darstellung Abstand zu gewinnen. Trotzdem setzt eine solche Neugestaltung grosse Kraft und Frische voraus und es bleibt überraschend, in welchem Grade sie hier gelungen ist. Tatsächlich stellt die neue Auflage ein neues Buch dar. Auch der Umfang des Buches ist fast auf das doppelte angewachsen.

Nach dem Gesagten ist es klar, dass sich im Rahmen einer Besprechung nicht alle Veränderungen, die das Buch bei der Neubearbeitung erfahren hat, erwähnen lassen. Es sei nur auf einige Abschnitte hingewiesen, die entweder neu aufgenommen oder weitgehend verändert sind: In der Theorie der Adsorption waren früher vor allem thermodynamische Überlegungen massgebend, während nun molekularkinetische Deutungs-

versuche im Vordergrunde des Interesses stehen; auch die Erörterung der Eigenschaften und besonders der Dicke der Grenzschicht zwischen zwei Phasen wurde entsprechend den inzwischen erschienenen wichtigen Untersuchungen weitgehend umgearbeitet, ebenso wurde bei der Behandlung der Phasengrenzkräfte in dem Abschnitt über die kapillarelektrischen Erscheinungen den neueren Arbeiten, besonders des Verf., Rechnung getragen, nach denen nun die elektrokinetische Potentialdifferenz klar von der Phasengrenzkraft unterschieden wird. — Der Abschnitt über die Brownsche Bewegung hat naturgemäss auch tiefgreifende Änderungen und Erweiterungen erfahren. — Die Röntgenspektroskopie hat für verschiedene, der in diesem Buche behandelten Fragen entscheidende Bedeutung gewonnen. Es sei nur auf die Unterscheidung zwischen festen und flüssigen Phasen und die damit zusammenhängende Frage nach dem Zustande der Teilchen disperser Systeme hingewiesen. — Die wachsende Erkenntnis der Eigenschaften der Sole schliesslich gestattete die Frage nach ihrer zweckmässigsten Einteilung schärfer und tiefer zu fassen, und führte den Verf. dazu, anstelle der noch in der ersten Auflage benutzten Einteilung in Suspensions- und Emulsionskolloide, nun zwischen lyophoben und lyophilen Solen zu unterscheiden.

Die grundsätzliche Anlage des Buches, die auch im Titel zum Ausdruck kommt, findet sich natürlich wieder: Die grosse Mannigfaltigkeit der Erscheinungen und Fragen, von denen in der kolloidchemischen Literatur die Rede ist, erweckt zunächst den Anschein, als ob mehr oder weniger alles zur Kolloidchemie gehöre. Das ist insofern tatsächlich der Fall, als es sich um heterogene Systeme handelt, bei denen die an den Grenzflächen auftretenden Erscheinungen in den Vordergrund treten und daher alle über solche vorliegenden Erfahrungen eine Rolle spielen. Der Verf. hat es nun vorgezogen, sich von vornherein nicht auf disperse Systeme zu beschränken und einfachere nur zu behandeln, soweit das erforderlich erscheint, sondern er geht umgekehrt von den Grunderscheinungen aus und baut auf diese auf. So sind die ersten 480 Seiten den physikalisch-chemischen Grundlagen der Kolloidchemie gewidmet. Hier werden systematisch die verschiedenen Grenzflächen, die kapillarelektrischen Erscheinungen, die Kinetik der Bildung einer neuen Phase und die Brownsche Bewegung behandelt. Dadurch gewinnt die Darstellung der kolloiddispersen Systeme, mit denen sich der Rest des Buches beschäftigt, eine breite feste Grundlage und kann viel geschlossener gehalten werden, als wenn erst hier von Fall zu Fall die Grunderscheinungen erörtert werden müssten.

In dem oben angedeuteten Charakter der Kolloidchemie liegt es begründet, dass ein ungeheueres Material an einzelnen Beobachtungen und Erfahrungen, sowohl aus der wissenschaftlichen Literatur als aus der Technik, berücksichtigt werden muss. Aber es ist dem Verf. gelungen, jede Einzeltatsache am gehörigen Ort zu verwerten, ohne die Darstellung schwerfällig werden zu lassen. Diese ist nirgends referierend, sondern der Verf. wahrt kritisch seinen Standpunkt und baut neu auf. So wirkt dieses Buch trotz seines Umfanges als anregende Lektüre.

Es wird aus naheliegenden Gründen immer seltener, dass Bücher dieses Umfanges von einem Einzelnen geschrieben werden. Aber nur so kommen Werke wie das vorliegende zustande: Ganz aus einem Guss und vom Anfang bis zum Ende der Ausdruck einer Persönlichkeit. Dieses Buch wird wohl auf lange Zeit eine Quelle der Anregung für alle bilden, die, unter welchem Gesichtspunkt immer, sich der Kolloidchemie zuwenden. *Halban.*

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

aften
chend
benso
pillar-
g ge-
asen-
g hat
tgen-
schei-
und
Teil-
aften
härfer
Auf-
hoben

mmt,
agen,
n An-
n tat-
n den
über
ogen,
ur zu
rund-
physi-
atisch
k der
winnt
s be-
n, als

dass
s der
er es
e die
n der
trotz

anges
vor-
druck
gung
e zu-
in.